

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química



Tese de Doutorado

**Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais e
classificação de louças cerâmicas de uso doméstico por técnicas de
espectrometria atômica**

Eliézer Quadro Oreste

Pelotas, 2017

Eliézer Quadro Oreste

**Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais e
classificação de louças cerâmicas de uso doméstico por técnicas de
espectrometria atômica**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química (ênfase em Química Analítica).

Orientador: Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro

Co-orientadora: Profa. Dra. Mariana Antunes Vieira

Pelotas, 2017.

Eliézer Quadro Oreste

**Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais e
classificação de louças cerâmicas de uso doméstico por técnicas de
espectrometria atômica**

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Química,
Programa de Pós Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas,
Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 10 de março de 2017.

Banca examinadora:

.....
Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro (Orientador - UFPel)
Doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas (SP)

.....
Prof. Dr. André Ricardo Fajardo (UFPel)
Doutor em Química pela Universidade Estadual de Maringá (PR)

.....
Profa. Dra. Daiane Dias (FURG)
Doutora em Química Analítica pela Universidade Federal de Santa Maria (RS)

.....
Profa. Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale (UFRGS)
Doutora em Engenharia de Minas e Materiais pela Universidade Federal do Rio
Grande do Sul (RS)

Dedico este trabalho:

- *A Deus;*

- *Ao meu pai Hermes e minha Mãe Elis;*

- *A minha irmã Tiállita;*

- *A minha noiva Michele.*

Por todo o amor, estímulo e apoio prestado durante esse período.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço muito a Deus pela vida e por me capacitar, pois foi pela Sua graça que consegui chegar até aqui.

Ao meu pai Hermes e minha mãe Elis, pela preocupação, apoio e incentivo, estando ao meu lado em todos os momentos. É o amor de vocês que me faz seguir em frente, pois vocês são a minha base, o meu porto seguro.

A minha Irmã Tiállita e meu cunhado Samuel, por todo apoio e incentivo durante toda a minha caminhada acadêmica. Vocês sempre estiveram ao meu lado e são muito importantes para mim.

A minha noiva Michele, por ser tão amorosa e atenciosa comigo, sempre me acompanhando em todos os momentos. Obrigado por me acalmar quando eu mais precisei, além da sua demonstração de paciência, incentivo, dedicação e muito amor durante todo o tempo. Todo esse esforço é para nós, pois és muito importante para a minha vida. Eu te amo muito!

Aos meus sogros, Paulo e Angela, meu cunhado, Pablo, e prima, Vanessa, por participarem e contribuírem durante esse período.

A todos os meus tios, padrinhos, primos e amigos, vocês sempre me deram maior força e apoio em todos os momentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, pela possibilidade de execução do trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Anderson S. Ribeiro, pela orientação e oportunidade de realização deste trabalho, pelos valiosos ensinamentos feitos para o meu crescimento profissional, amizade e confiança prestada durante este período. A minha co-orientadora Profa. Dra. Mariana A. Vieira, por todas as contribuições dadas a este trabalho, ajuda e confiança depositada. Vocês foram muito importantes durante toda a minha vida acadêmica.

A Profa. Dra. Adriane M. Nunes, pela amizade, apoio e confiança prestada durante todo o tempo em que estive no laboratório. Obrigado pela atenção em todas as vezes em que parávamos para conversar.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Alexander (Lele) e Camila (Lala), por todos os momentos vividos, sempre demonstrando enorme companheirismo (incluindo as viagens de congressos e durante o tempo que moramos juntos em Campinas). Além disso, obrigado pela ajuda para a realização desse trabalho, vocês

sempre estiveram me acompanhando e batalhando para que pudéssemos obter todos esses resultados. Com certeza a amizade de vocês vou levar pra sempre, vocês foram muito importantes durante esse período acadêmico.

As alunas de iniciação científica, Daísa e Deborah Cardoso, por me acompanharem na realização desse trabalho, pois sempre que precisei, vocês estavam dispostas a me ajudar. A colega Aline Medina, por toda a ajuda, principalmente para o desenvolvimento de uma parte estatística contida nesse trabalho.

Aos demais colegas do Laboratório de Metrologia Química, por todos os momentos de aprendizagem e ajuda prestada.

Ao Projeto Casadinho (nº 552197/2011-4), o qual possibilitou a minha ida a Universidade Estadual de Campinas para realização do doutorado sanduiche. Sendo possível o desenvolvimento de duas partes experimentais desse trabalho, além de um enorme conhecimento que pode ser adquirido.

Ao Prof. Dr. Celio Pasquini, por toda ajuda e ensinamentos prestados durante todo o período em que estive realizando atividades de pesquisa em seu laboratório na UNICAMP. Sempre se mostrou atencioso e prestativo para que o trabalho pudesse ser conduzido da melhor maneira possível. Com certeza foi uma experiência muito proveitosa, pois aprendi novas linhas de trabalho e que serviram para enriquecer esse trabalho.

A Profa. Dra. Solange Cadore e ao Prof. Dr. Jarbas Rohwedder, por toda a ajuda e apoio durante o período em que fiquei na UNICAMP.

A todos os colegas do Grupo de Espectrometria Atômica e do Grupo de Instrumentação e Automação em Química Analítica, ambos da UNICAMP. Meu muito obrigado principalmente a Laiane Moura e ao Rafael Ribessi, pela toda a ajuda prestada.

A todos os professores do curso de doutorado, os quais contribuíram para minha formação.

Meus sinceros agradecimentos aos membros da banca avaliadora deste trabalho, por sua disposição e grandiosa contribuição científica.

Agradeço ao FAPERGS, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

A todos que de uma forma ou outra contribuíram para a minha formação e realização deste trabalho.

“Não fui eu que ordenei a você? Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar”.

(Josué 1:9)

“Tudo posso naquele que me fortalece

(Filipenses 4:13)

Resumo

ORESTE, Eliézer Quadro. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais e classificação de louças cerâmicas de uso doméstico por técnicas de espectrometria atômica.** 2017. 272f.

Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

As cerâmicas de uso doméstico destacam-se pela grande produção e demanda mundial, o que mostra a importância de um monitoramento para garantir sua qualidade. Sendo assim, os estudos apresentados nessa Tese estão direcionados a análise de louças cerâmicas, sendo que esta foi dividida em quatro partes experimentais. Na primeira parte, é descrito um método para o preparo de amostra baseado na decomposição ácida com ultrassom, para posterior determinação de Cu, Fe, Mg e Zn por F AAS. As principais condições otimizadas foram: granulometria da amostra (25 μm), massa de amostra (25 mg) e volume de ácidos (1 mL da mistura HNO_3/HF 1:1). Foi aplicado em oito amostras de cerâmicas, as quais apresentaram diferentes concentrações para todos os analitos. A exatidão foi avaliada através de comparação entre métodos de preparo de amostras e testes de adição dos analitos, obtendo-se recuperações entre 88 a 114 %. Na segunda parte experimental, foi desenvolvido um método de amostragem de suspensão para o preparo das amostras, o qual foi otimizado utilizando um planejamento fatorial com base em DCCR. Esse método foi comparado com uma decomposição ácida para a determinação de Cd, Cr e Pb por GF AAS. Testes de adição de analito foram realizados e obtiveram-se recuperações na faixa de 90 a 111 %. Além disso, aplicou-se um procedimento de lixiviação, para qual se obteve resultados superiores ao limite permitido em algumas amostras, mostrando que existe a possibilidade da migração de metais potencialmente tóxicos das louças para os alimentos. Na terceira parte experimental, foram utilizadas duas técnicas multielementares para a análise das louças cerâmicas: LIBS e MIP OES, para determinações qualitativas e quantitativas, respectivamente. Para as análises quantitativas, as amostras foram preparadas pelo método de decomposição ácida com ultrassom, nas mesmas condições da primeira parte experimental. A exatidão foi avaliada através de uma comparação com outros dois

métodos descritos na literatura, pelo qual não foram observadas diferenças significativas entre os resultados. Na quarta parte experimental, foi realizada a análise de 100 amostras por LIBS, a fim de obter o espectro de emissão da massa cerâmica para posterior aplicação de métodos quimiométricos de reconhecimento de padrão. As amostras foram classificadas em nacionais ou importadas a partir do modelo LDA, que foi realizado com dados provenientes de três modos de tratamento: espectro total, faixas espectrais e intensidades máximas de emissão de Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti. Foram obtidos ótimos resultados para os três modos de tratamento dos dados, com uma faixa de acertos de 88,6 a 94,3 % e 86,7 a 100 %, para o conjunto de calibração e validação, respectivamente.

Palavras-chave: *Louças cerâmicas, Preparo de amostras, Amostragem de Suspensão, Decomposição ácida, F AAS, GF AAS, MIP OES, LIBS, DCCR, LDA, Quimiometria.*

Abstract

ORESTE, Eliézer Quadro. **Development of analytical methods for the determination of metals and classification of ceramics of domestic use by atomic spectrometry techniques.** 2017. 272f

Thesis (Doctorate Degree in Chemistry) – Chemistry Postgraduate Program, Center of Chemical, Pharmaceutical and Food Sciences, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2017.

The ceramics of domestic use stand out for the great production and world demand, which shows the importance of a monitoring to guarantee its quality. Thus, the studies presented in this thesis are directed to the analysis of ceramics, for which it was necessary to divide it into four experimental parts. In the first part, the method for the preparation of sample based on the acid decomposition with ultrasound, for later determination of Cu, Fe, Mg and Zn by F AAS is described. The main optimized conditions were: sample size (25 μm), sample mass (25 mg) and volume of acids (1 mL of the mixture HNO_3/HF 1: 1). It was applied in eight samples of ceramic, which presented different concentrations for all the analytes. Accuracy was assessed by comparing sample preparation methods and analyte addition tests, with recoveries ranging from 88 to 114 %. In the second experimental part, a method of sampling of suspension for the preparation of the samples was developed, which was optimized through the use of a DCCR based factorial planning. This method was compared with an acid decomposition for the determination of Cd, Cr and Pb by GF AAS. Analyte addition tests were performed and recoveries were obtained in the range of 90 to 111 %. Besides that, a leaching procedure was applied, for which results were obtained above the permissible limits in some samples, showing that there is a possibility of the migration of toxic metals from crockery to food. In the third experimental part, two multielementary techniques were used for the analysis of ceramics: LIBS and MIP OES, for qualitative and quantitative determinations, respectively. For the quantitative analyzes, the samples were prepared by the method of acid decomposition with ultrasound, in the same conditions of the first experimental part. Accuracy was assessed through the comparison with two other methods described in the literature but no significant differences were observed between the results. In the fourth experimental part, the analysis of 100 samples by LIBS was performed in order to

obtain the emission spectrum of the ceramic mass for the later application of chemometric methods of pattern recognition. The samples were classified as nationals or imported through the LDA model, which was performed with data from three treatment modes: total spectrum, spectral bands and maximum emission intensities of Al, Ca, Mg, Na, Si and Ti. Great results were obtained for the three data in treatment modes, with a hit range of 88.6 to 94.3 % and 86.7 to 100 % for the calibration and validation set, respectively.

Key-words: Ceramic tableware, sample preparation, slurry sampling, Acid Decomposition, *F AAS*, *GF AAS*, *MIP OES*, *LIBS*, *DCCR*, *LDA*, *Chemometrics*.

Lista de Figuras

Figura 1	Distribuição cronológica incluindo a idade da argila.....	30
Figura 2	Tabela periódica de elementos em materiais cerâmicos.....	32
Figura 3	Representação de impureza intersticial e substitucional em estruturas cristalinas de cerâmica.....	33
Figura 4	Destino das exportações dos materiais cerâmicos produzidos no Brasil em 2015.....	37
Figura 5	Fluxograma de produção de cerâmica de mesa.....	42
Figura 6	Componentes básicos de um espectrômetro de absorção atômica.....	55
Figura 7	Sistema de nebulização e atomização em chama.....	56
Figura 8	Esquema de um forno de grafite.....	58
Figura 9	Esquema da instrumentação de um MIP OES.....	61
Figura 10	(A) Processo de ablação e formação do plasma após a incidência do laser. (B) Resultado de vários pulsos de laser em uma superfície de amostra sólida.....	66
Figura 11	Instrumentação para a técnica de LIBS.....	66
Figura 12	Planejamento fatorial para dois fatores e cinco níveis experimentais: (A) completo, que totaliza 25 ensaios e (B) DCCR, que totaliza 9 ensaios.....	72
Figura 13	Exemplo de dendrograma obtido em HCA.....	73
Figura 14	(A) representação gráfica das amostras em um espaço bidimensional, com a indicação da direção das PCs. (B) representação gráfica das amostras projetadas em PC1 e PC2.....	75
Figura 15	Modelo LDA com separação em duas regiões distintas.....	77
Figura 16	Exemplo de modelo SIMCA com distinção de duas classes, as quais são delimitadas a partir do número de PCs.....	78
Figura 17	Frascos de PTFE utilizados nos procedimentos 2 e 3 para a decomposição ácida das amostras.....	85
Figura 18	Efeito da concentração de amostra no sinal de absorvância dos analitos Cu, Fe, Mg e Zn em soluções de granulometrias: (-□-) < 25 µm; (-○-) entre 25 a 53 µm e (-△-) entre 53 a 150 µm.....	86

Figura 19	Efeito da concentração de HF e de HNO ₃ para o preparo de amostras de cerâmicas na determinação de Cu (-○-), Fe (-△-), Mg (-▽-) e Zn (-□-)	88
Figura 20	Absorvância de Mg em função da concentração de CsCl e LaCl ₃ em soluções de amostras de cerâmica em meio de ácido. Concentração de HNO ₃ : 1,6 % m/v. Concentração de HF: (-□-) 1,0; (-○-) 2,0 e (-△-) 4,0 % m/v	89
Figura 21	Gráficos de Pareto obtido a partir do planejamento DCCR. Determinação de (A) Cd, (B) Cr e (C) Pb	107
Figura 22	Avaliação de massa de amostra para o preparo de suspensão na determinação de Cd (azul), Cr (vermelho) e Pb (verde)	108
Figura 23	Avaliação da estabilidade das suspensões para a determinação de (A) Cd, (B) Cr e (C) Pb nas amostras de cerâmicas. Soluções contendo 0,05 (-■-), 0,10 (-●-), 0,15 (-▲-), 0,20 (-▼-) e 0,25 % m/v (-◀-) de Triton X-100	110
Figura 24	Agitação manual das suspensões, diretamente no copo de amostragem pelo auxílio de uma micropipeta, realizado antes de cada amostragem no GF AAS	111
Figura 25	Avaliação da concentração de (A) Cd, (B) Cr e (C) Pb na cerâmica IMP 1 (verde) e NAC 1 (azul), preparadas por decomposição ácida a partir de diferentes granulometrias das amostras	112
Figura 26	Curvas de pirólise (vazio) e atomização (sólido) para solução aquosa (-□-)(-■-), da amostra em meio de suspensão (-○-)(-●-) e da amostra em meio de decomposição ácida (-△-)(-▲-), para a determinação de Cd com a adição de 3 µg de Mg + 5 µg de Pd como modificador químico	114
Figura 27	Curvas de pirólise (vazio) e atomização (sólido) para solução aquosa (-□-)(-■-), da amostra em meio de suspensão (-○-)(-●-) e da amostra em meio de decomposição ácida (-△-)(-▲-), para a determinação de Cr com a adição de 3 µg de Mg + 5 µg de Pd como modificador químico	115

Figura 28	Curvas de pirólise (vazio) e atomização (sólido) para solução aquosa (-□-)(-■-), da amostra em meio de suspensão (-○-)(-●-) e da amostra em meio de decomposição ácida (-△-)(-▲-), para a determinação de Pb com a adição de 3 µg de Mg + 5 µg de Pd como modificador químico.....	116
Figura 29	Avaliação da linearidade em meio aquoso para determinação de (A) Cd, (B) Cr e (C) Pb por GF AAS.....	118
Figura 30	Resultados de concentração obtidos para (A) Cd, (B) Cr e (C) Pb por GF AAS em amostras de cerâmica importadas (verde) e nacionais (azul).....	126
Figura 31	Fragmentos cerâmicos imersos em uma solução de CH ₃ COOH para posterior avaliação da concentração lixiviada de Cd, Cr e Pb....	129
Figura 32	Resultados de concentração lixiviada obtidos para (A) Cd, (B) Cr e (C) Pb por GF AAS em amostras de cerâmica importadas (verde) e nacionais (azul). A faixa em vermelho representa os limites máximos permitidos pela legislação.....	130
Figura 33	Fotografia do equipamento LIBS utilizado.....	137
Figura 34	Suporte de amostras utilizado nas análises por LIBS.....	138
Figura 35	Espectros de emissão obtidos por LIBS para o acúmulo de 1 (preto), 5 (vermelho), 10 (verde), 15 (azul), 20 (rosa), 25 (laranja) e 30 (amarelo) pulsos de laser. Espectro: (A) emissão ao longo de toda faixa espectral; (B) emissão de Mg e Si; (C) emissão de Ca, Al e Pb; (D) emissão de Ba e Na.....	144
Figura 36	Crateras formadas na superfície de uma amostra cerâmica após análises por LIBS.....	146
Figura 37	Imagens obtidas por MEV para acúmulo de 1 (A e B) e 5 (C e D) pulsos de laser sobre a superfície da amostra cerâmica.....	147
Figura 38	Imagem obtidas por MEV da lateral de um fragmento cerâmico, com ampliação de 11 vezes e um ângulo de 60 °.....	148
Figura 39	Estudo de profundidade da região amostrada. As intensidades de emissão foram obtidas em espectros registrados a cada 50 pulsos de laser.....	149

Figura 40	Comparação entre as intensidades de emissão obtidas em análises da massa cerâmica e da superfície esmaltada após 1000 pulsos de laser.....	150
Figura 41	Imagens obtidos por MEV de um fragmento cerâmico submetido a 1000 pulsos de laser.....	151
Figura 42	Influência da homogeneidade de uma amostra para a determinação de um analito, utilizando uma grande (A) e pequena (B) massa de amostra.....	153
Figura 43	Porcentagens de amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde) contendo os analitos Ba, Cd, Co, Cr, Cu e Fe, os quais foram determinados de forma qualitativa pela técnica de LIBS.....	155
Figura 44	Porcentagens de amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde) contendo os analitos Li, Mn, Pb, Ti, Zn, Zr, os quais foram determinados de forma qualitativa pela técnica de LIBS.....	156
Figura 45	Determinação quantitativa de Al, Ba e Ca por MIP OES em amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde).....	167
Figura 46	Determinação quantitativa de Cd, Co e Cr por MIP OES em amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde).....	168
Figura 47	Determinação quantitativa de Cu, Fe e K por MIP OES em amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde).....	169
Figura 48	Determinação quantitativa de Li, Mg e Mn por MIP OES em amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde).....	170
Figura 49	Determinação quantitativa de Na, Ni e Pb por MIP OES em amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde).....	171
Figura 50	Determinação quantitativa de Ti e Zn por MIP OES em amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde).....	172
Figura 51	Espectro obtido por LIBS para amostra de cerâmica nacional (preta) e importada (vermelha). Identificação de Mg II, Si I, Al I, Ca II, Ti II e Na I.....	183

Figura 52	(A) Comparação entre o espectro bruto e após aplicação do filtro <i>Savitsky-Golay</i> . (B) Espectro total após o alisamento para as 100 amostras de louças cerâmicas.....	184
Figura 53	Gráficos de scores, em 2D (A) e 3D (B), e gráfico de loadings (C) para a PCA dos dados obtidos pelo espectro total.....	186
Figura 54	Gráficos de scores, em 2D (A) e 3D (B), e gráfico de loadings (C) para a PCA dos dados obtidos a partir de faixas espectrais.....	186
Figura 55	Gráficos de scores, em 2D (A) e 3D (B), e gráfico de loadings (C) para a PCA dos dados obtidos a das intensidades máximas de emissão para Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti.....	187
Figura 56	Gráfico de <i>Coomans</i> para o modelo SIMCA a um nível de 95 % de confiança. Dados obtidos a partir do (A) espectro total, (B) faixas espectrais e (C) intensidades máximas de emissão para Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti.....	190
Figura 57	Gráficos das funções discriminantes (FD) para o modelo de calibração PCA-LDA (A e B) e LDA (C). Dados obtidos a partir do (A) espectro total, (B) faixas espectrais e (C) intensidades máximas de emissão para Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti.....	195

Lista de Tabelas

Tabela 1	Aplicações de materiais cerâmicos.....	35
Tabela 2	Classificação e descrição de produtos cerâmicos de acordo com a NCM.....	36
Tabela 3	Produção anual de diferentes segmentos cerâmicos.....	37
Tabela 4	Produção em peças anuais das principais indústrias brasileiras....	38
Tabela 5	Relação entre cerâmica de mesa exportada e importada pelo Brasil durante período de 2003 e 2016.....	39
Tabela 6	Condições ideais do GF AAS para atender as condições STPF.....	58
Tabela 7	Condições operacionais para determinação de Cu, Fe, Mg e Zn por F AAS.....	81
Tabela 8	Proporções de HNO ₃ e de HF empregadas na decomposição ácida.....	83
Tabela 9	Velocidade de aspiração através de nebulização pneumática de diferentes soluções de trabalho.....	87
Tabela 10	Parâmetros de mérito para a determinação de Cu, Fe, Mg e Zn por F AAS em amostras de cerâmicas de uso doméstico.....	91
Tabela 11	Concentrações de Cu e Fe em amostras de louças cerâmicas nacionais e importadas obtidas por F AAS (n = 3).....	93
Tabela 12	Concentrações de Mg e Zn em amostras de louças cerâmicas nacionais e importadas obtidas por F AAS (n = 3).....	94
Tabela 13	Concentrações de Cu, Fe, Mg e Zn em amostras de cerâmica, após a adição de diferentes concentrações (n = 3).....	97
Tabela 14	Condições operacionais para determinação de Cd, Cr e Pb por GF AAS.....	100
Tabela 15	Variáveis e valores utilizados no planejamento DCCR.....	102
Tabela 16	Resultados de absorvância obtidos para o planejamento fatorial 2 ³ na determinação de Cd, Cr e Pb em amostra de louça cerâmica (n = 3).....	105
Tabela 17	Programa de temperatura e tempo utilizada para a determinação de Cd, Cr e Pb por GF AAS.....	117

Tabela 18	Parâmetros de mérito para a determinação de Cd, Cr e Pb por GF AAS.....	119
Tabela 19	Resultados do estudo comparativo, entre os métodos de preparo de amostras com amostragem de suspensão versus decomposição ácida, para a determinação de Cd, Cr e Pb em louças cerâmicas por GF AAS (n = 3).....	121
Tabela 20	Concentrações de Cd, Cr e Pb obtidas em amostras de cerâmica, após a adição de três diferentes concentrações (n = 3).....	124
Tabela 21	Avaliação de lixiviação sequencial e contínua de Cd, Cr e Pb em amostras de cerâmica.....	133
Tabela 22	Linhas de emissão utilizadas na identificação dos analitos em amostras de louças cerâmicas utilizando a técnica de LIBS.....	139
Tabela 23	Condições operacionais para determinações multielementares utilizando MIP OES.....	141
Tabela 24	Razão entre sinal de emissão e sinal de fundo para diferentes acúmulos de pulsos de laser na determinação de Al, Ba, Ca, Mg, Na, Pb e Si na amostra NAC 3 por LIBS.....	145
Tabela 25	Intensidades de emissão de Al, Ba, Ca, Mg, Na, Pb e Si para avaliação da homogeneidade de uma amostra cerâmica obtidos por LIBS (n = 20).....	152
Tabela 26	Parâmetros de mérito para a determinação multielementar por MIP OES em amostras de cerâmicas de uso doméstico, após decomposição ácida por ultrassom.....	162
Tabela 27	Comparação entre métodos para determinações multielementares em cerâmicas nacionais por MIP OES (n = 3)....	164
Tabela 28	Comparação entre métodos para determinações multielementares em cerâmicas importadas por MIP OES (n = 3).....	165
Tabela 29	Intensidades de emissão de Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti para avaliação da precisão após análises com intervalos de 48 horas obtidos por LIBS (n = 3).....	180
Tabela 30	Intensidades de emissão de Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti para avaliação da precisão após análise em um mesmo dia (n = 5).....	181

Tabela 31	Desempenho do modelo SIMCA em diferentes níveis de confiança para o conjunto de calibração.....	192
Tabela 32	Desempenho do modelo SIMCA em diferentes níveis de confiança para o conjunto de validação.....	193
Tabela 33	Classificação de louças cerâmicas através do modelo PCA-LDA, para os modos de tratamento utilizando dados do espectro total e faixas, e LDA para as intensidades máximas de emissão.....	196

Lista de Abreviaturas e Siglas

2D	Duas Dimensões
3D	Três Dimensões
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
ABC	Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres
ANICER	Associação Nacional da Indústria Cerâmica
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	Sociedade Americana para Teste de Materiais, do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
BEC	Concentração Equivalente ao Sinal de Fundo, do inglês <i>Background Equivalent Concentration</i>
Camex	Câmara de Comércio Exterior
CCPSA	Ato de Segurança dos Produtos para o Consumidor do Canadá, do inglês <i>Canada Consumer Product Safety Act</i>
CG	Cromatografia Gasosa, do inglês <i>Gas Chromatography</i>
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CRM	Material de Referência Certificada, do Inglês <i>Certified Reference Materials</i>
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
DOU	Diário Oficial da União
EPA	Agência de Proteção Ambiental, do inglês <i>Environmental Protection Agency</i>
ETV-ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado com Vaporização Eletrotérmica, do inglês <i>Electrothermal Vapourization Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>

ETV-ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado com Vaporização Eletrotérmica, do inglês <i>Electrothermal Vapourization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
F AES	Espectrometria de emissão atômica em chama, do inglês <i>Flame Atomic Emission Spectrometry</i>
FDA	Administração de Alimentos e Fármacos, do inglês <i>Food and Drug Administration</i>
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
GIA	Grupo de Instrumentação e Automação em Química Analítica
HCA	Análise de Agrupamento por Método Hierárquico, do inglês <i>Hierarchical Cluster Analysis</i>
He-MIP	Plasma de Hélio Induzido por Micro-ondas, do inglês <i>Helium-Microwave Induce Plasma</i>
ICCD	Dispositivo de Carga Acoplada Intensificado, do inglês <i>Intensified Charge-Coupled Device</i>
ICP OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
IMP	Importadas
INNA	Análise Instrumental por Ativação Neutrônica, do inglês <i>Instrumental Neutron Activation Analysis</i>
k-NN	K-ésimo Vizinho mais Próximo, do inglês <i>Kth Nearest Neighbor</i>
LabMeQui	Laboratório de Metrologia Química
LD	Limite de Detecção
LDA	Análise Discriminante Linear, do inglês <i>Linear Discriminant Analysis</i>
LIBS	Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser, do inglês <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>
LQ	Limite de Quantificação

MCTI	Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIP OES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Micro-ondas, do inglês <i>Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
MME	Ministério de Minas e Energia
NAC	Nacionais
NCM	Nomenclatura Comum do Mercosul
NOX	Número de Oxidação
PC	Componente Principal, do inglês <i>Principal Component</i>
PCA	Análise de Componente Principal, do inglês <i>Principal Component Analysis</i>
PIB	Produto Interno Bruto
PLS-DA	Análise Discriminante pelos Mínimos Quadrados Parciais, do inglês <i>Partial Last Squares – Discriminat Analysis</i>
PP	Polipropileno
ppb	Partes por Bilhão
ppm	Partes por Milhão
PTFE	Politetrafluoretileno
R ²	Coeficiente de Correlação Linear ao Quadrado
rpm	Rotações por Minuto
RSD	Desvio Padrão Relativo, do Inglês <i>Relative Standard Deviation</i>
S	Sensibilidade
SA	Sistema Aberto
SBR	Razão entre o sinal de emissão e sinal de fundo, do inglês <i>Signal to Background Ratio</i>
sd	Desvio Padrão, do inglês <i>Standard Deviation</i>
SF	Sistema Fechado
SIMCA	Modelagem Flexível e Independente por Analogia de Classe, do inglês <i>Soft Independent Modeling of Class Analogy</i>
SNR	Razão Sinal Ruído, do inglês <i>Signal-to-Noise Ratio</i>

SS GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite com Amostragem de Sólidos, do inglês <i>Solid Sample Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
STPF	Forno Plataforma com Temperatura Estabilizada, do inglês <i>Stabilized Temperature Plataform Furnace</i>
SVM	Máquina de Vetor de Suporte, do inglês <i>Support Vector Machines</i>
UE	União Européia
US	Ultrassom
UV	Região do Ultravioleta
VIS	Região do Visível
XRF	Fluorescência de Raios-X, do inglês <i>X-Ray Fluorescence Spectrometer</i>

SUMÁRIO

1. Introdução.....	27
2. Revisão da literatura.....	30
2.1. História da cerâmica.....	30
2.2. Estrutura da cerâmica.....	31
2.3. Propriedades e aplicações dos materiais cerâmicos.....	34
2.4. Dados do setor cerâmico brasileiro.....	36
2.5. Fabricação de louças cerâmicas de mesa.....	40
2.6. Controle de contaminantes inorgânicos em cerâmica.....	43
2.7. Preparo de amostras para determinação elementar.....	47
2.7.1. Decomposição ácida de amostras inorgânicas.....	49
2.7.2. Preparo de suspensões.....	51
2.8. Técnicas analíticas para a determinação de metais.....	54
2.8.1. Espectrometria de absorção atômica.....	54
2.8.2. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas.....	60
2.8.3. Espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser.....	64
2.9. Quimiometria.....	69
2.9.1. Planejamento e otimização de experimentos.....	69
2.9.1.1. Composto central.....	71
2.9.2. Análise exploratória de dados.....	73
2.9.3. Classificação de amostras.....	76
2.9.3.1. Análise discriminante linear.....	76
2.9.3.2. Modelagem flexível e independente por analogia de classe.....	77
3. Objetivos.....	79
3.1. Objetivos gerais.....	79
3.2. Objetivos específicos.....	79

Parte Experimental 1:

Decomposição ácida assistida por ultrassom para a determinação de Cu, Fe, Mg e Zn em louças cerâmicas por F AAS.

4. Materiais e métodos.....	81
4.1. Instrumentação.....	81

4.2. Reagentes e materiais.....	82
4.3. Amostras e métodos de preparo.....	82
4.3.1. Procedimento 1: Decomposição ácida assistida por ultrassom (US).....	84
4.3.2. Procedimento 2: Decomposição ácida em sistema aberto (SA).....	84
4.3.3. Procedimento 3: Decomposição ácida em sistema fechado (SF).....	85
5. Resultados e discussão.....	86
5.1. Avaliação de massa e granulometria de amostra.....	86
5.2. Avaliação da concentração ácida para o preparo das amostras.....	87
5.3. Avaliação da concentração de CsCl/LaCl ₃ para a determinação de Mg...	89
5.4. Parâmetros de mérito.....	90
5.5. Concentração de Cu, Fe, Mg e Zn em louças cerâmicas.....	92

Parte Experimental 2:

Determinação de Cd, Cr e Pb em louças cerâmica por GF AAS com amostragem de suspensão.

6. Materiais e métodos.....	100
6.1. Instrumentação.....	100
6.2. Materiais e reagentes.....	100
6.3. Procedimentos de otimização.....	101
6.4. Amostras e métodos de preparo.....	102
6.4.1. Procedimento 1: Amostragem de suspensão.....	103
6.4.2. Procedimento 2: Decomposição ácida.....	103
6.5. Procedimento de lixiviação.....	103
7. Resultados e discussão.....	105
7.1. Uso de planejamento fatorial para desenvolvimento do método de amostragem de suspensões.....	105
7.2. Avaliação da massa de amostra no preparo das suspensões.....	108
7.3. Avaliação da estabilidade das suspensões.....	109
7.4. Avaliação da granulometria para a decomposição ácida das amostras de cerâmicas.....	111
7.5. Otimização do programa de tempo e temperatura do GF AAS.....	113
7.5.1. Otimização do programa de aquecimento para a determinação de Cd.....	113

7.5.2. Otimização do programa de aquecimento para a determinação de Cr.....	114
7.5.3. Otimização do programa de aquecimento para a determinação de Pb.....	116
7.6. Avaliação da linearidade para Cd, Cr e Pb no GF AAS.....	117
7.7. Parâmetros de mérito.....	119
7.8. Avaliação da exatidão.....	120
7.9. Aplicação do método de suspensão para determinação das concentrações de Cd, Cr e Pb nas amostras de cerâmica.....	125
7.10. Resultados das concentrações de Cd, Cr e Pb lixiviada em amostras de cerâmica.....	128

Parte Experimental 3:

Uso das técnicas de LIBS e MIP OES para determinações multielementares em amostras de louças cerâmicas.

8. Materiais e métodos.....	137
8.1. Instrumentação.....	137
8.2. Materiais e reagentes.....	142
8.3. Amostras e procedimentos de preparo.....	142
9. Resultados e discussão.....	144
9.1. Avaliação da quantidade de pulsos para análise qualitativa por LIBS.....	144
9.2. Avaliação do tamanho da cratera formada pelo plasma em amostra cerâmica após análise por LIBS.....	146
9.3. Avaliação da homogeneidade de amostra cerâmica utilizada em análise por LIBS.....	152
9.4. Determinação multielementar qualitativa em amostras cerâmicas por LIBS.....	154
9.5. Determinação multielementar quantitativa em amostras cerâmicas por MIP OES.....	160

Parte Experimental 4:

Uso de método quimiométrico para classificação de amostras de louças cerâmicas após análise pela técnica de LIBS.

10. Materiais e métodos.....	178
10.1. Instrumentação.....	178

10.2. Amostras.....	178
10.3. Tratamento dos dados.....	179
11. Resultados e discussão.....	180
11.1. Avaliação da precisão após análise de amostra de cerâmica por LIBS em diferentes dias.....	180
11.2. Avaliação dos espectros obtidos por LIBS.....	182
11.3. Redução no número de variáveis dos espectros de emissão.....	183
11.4. Análise quimiométrica dos dados.....	185
11.4.1. Análise de componentes principais.....	185
11.4.2. Métodos de classificação.....	189
11.4.2.1. Classificação utilizando modelo SIMCA.....	189
11.4.2.2. Classificação utilizando modelo PCA-LDA.....	194
12. Considerações finais.....	198
Referências bibliográficas.....	200
Apêndices.....	223

1. Introdução

As cerâmicas são definidas como sólidos inorgânicos com estrutura cristalina, as quais são formadas a partir de ligações químicas entre metais e não metais. Esses materiais possuem uma ampla aplicação em diversos setores industriais, devido as suas propriedades mecânica, térmica, elétrica, magnética e entre outras. Dentre as aplicações, as louças cerâmicas de mesa se destacam por estarem presentes no dia a dia da população para uso doméstico, institucional e promocional, as quais tem o acondicionamento de alimentos como a principal finalidade (ASKELAND, FULAY, WRIGHT, 2010; KOLAR, 2000; OMOLAOYE, UZAIRU, GIMBA, 2010; RUIZ et al., 2011).

As propriedades das cerâmicas são influenciadas diretamente pelo processo de fabricação desses materiais, tais como temperatura de queima, quantidade de reagente, dentre outros. As louças cerâmicas podem ser produzidas em vários países e apresentarem características visuais similares. Entretanto, devido à grande diversidade de matéria prima existente no mundo, esses produtos apresentam diferentes composições químicas (DUTRA et al., 2006; GAZULLA et al., 2004; SÁNCHEZ-MUÑOZ et al., 2002; SCHULLER, BIANCHI, AGUIAR, 2002).

O produto final pode apresentar uma gama de elementos metálicos, os quais não são constantemente monitorados durante a produção da cerâmica, obtendo peças sem uniformidade e com maior probabilidade de danificação. Com isso, existe a possibilidade dessas cerâmicas conter metais potencialmente tóxicos, os quais são provenientes da matéria prima ou das tintas utilizadas no processo decorativo (BARACHO et al., 2012; CAMARGO, PORTELA, YOSHIMURA, 2005; OMOLAOYE, UZAIRU, GIMBA, 2010).

Os metais potencialmente tóxicos presentes nas louças podem ser transferidos para os alimentos, tornando-se um risco à saúde do consumidor devido a possibilidade de intoxicações (BARACHO et al., 2012; DONG et al., 2014; LIN et al., 2014; SHEETS, 1997). Esse problema foi uma das justificativas utilizadas pela indústria brasileira para barrar a entrada de louças cerâmicas oriundas da China em nosso país, uma vez que esses produtos importados chegavam a custar muito menos que o preço praticado no mercado brasileiro. Com isso, a cerâmica chinesa passou a ser vista como de baixa qualidade, merecendo atenção por parte dos órgãos fiscalizadores e também pelos consumidores (DOU, 2014).

A determinação de metais em louças cerâmicas é imprescindível, sendo possível a avaliação da concentração dos analitos esperados, oriundos das matérias primas, e dos indesejados, como, por exemplo, os metais potencialmente tóxicos. Através da análise da massa cerâmica, estima-se o tipo de matéria prima utilizada na fabricação, que geralmente é oriunda de algum país que possui uma grande reserva natural de argila. Com isso, é possível fazer uma associação geográfica e evitar adulterações na nacionalidade do produto comercializado.

A classificação das amostras, de acordo com o tipo de matéria prima, pode ser realizada através de análises químicas e com o uso de ferramentas quimiométricas, que são capazes de processar e identificar informações relevantes a partir de dados químicos. Além disso, a quimiometria também é muito utilizada para otimizações da etapa de preparo de amostras, a fim de obter as melhores condições experimentais (FERREIRA, 2015; PEREIRA FILHO, 2015).

Em uma sequência analítica, a etapa que merece maior atenção é o preparo de amostras, que é responsável pela maior fonte de erros, custo e tempo. Para essa etapa, a literatura reporta o uso de decomposição ácida como aplicação para diversos tipos de amostras. Entretanto, cerâmicas são consideradas amostras complexas por possuir elevado teor de silício em sua composição, o que requer a utilização de condições diferenciadas para o seu preparo, como, por exemplo, o emprego de ácido fluorídrico (KRUG, ROCHA, 2016; OLIVEIRA, 2003; ROJAS, OJEDA, PAVÓN, 2010; SANTOS et al., 2013; TSOLAKIDOU, GARRIGÓS, KILIKOGLU, 2002). Métodos alternativos a decomposição ácida também podem ser utilizados, como, por exemplo, a amostragem de suspensões, os quais são simples, rápidos e seguros (KORN et al., 2008; KRUG, ROCHA, 2016; MAGALHÃES, ARRUDA, 1998).

Os métodos de preparo de amostras utilizados devem ser compatíveis com a forma de introdução no equipamento de análise, a fim de obter resultados satisfatórios. Para a determinação de metais, técnicas de espectrometria atômica destacam-se pelo grande número de aplicações, devido a uma elevada sensibilidade e seletividade, além de baixos limites de detecção (AMORIM et al., 2008; BINGS, BOGAERTS, BROEKAERT, 2010; CARTER et al., 2015; WELZ, SPERLING, 1999).

Estudos para avaliação de louças cerâmicas são de extrema importância, pois existe uma carência por parte dos órgãos fiscalizadores sobre métodos analíticos para determinações de metais. Essa necessidade resultou na chamada MCTI/CNPq/ANVISA nº 23/2012, que tinha como principal meta a investigação de

louças importadas para determinação de elementos potencialmente tóxicos, como Cd e Pb. Nosso grupo de pesquisa, do Laboratório de Metrologia Química (LabMeQui) da Universidade Federal de Pelotas, foi contemplado com a oportunidade de executar esse projeto, a fim de obter resultados que pudessem ser utilizados para supostas intervenções sobre o risco sanitário. Esse projeto abriu o caminho para realização de novos estudos, visando determinações multielementares para uma avaliação mais completa dessa matriz.

2. Revisão da literatura

2.1. História da cerâmica

Segundo dados históricos, a origem da cerâmica aconteceu no período neolítico, por volta de 14 000 anos a.C. Esse período ficou então conhecido como a Idade da Argila, fazendo parte de uma distribuição cronológica que caracteriza a criação de materiais pelo homem (NAVARRO, 2006). A Figura 1 mostra a cronologia ao longo dos anos antes de Cristo (a.C.).

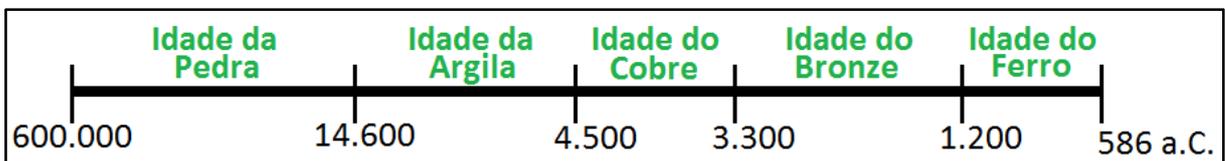


Figura 1 – Distribuição cronológica incluindo a idade da argila.

Fonte: NAVARRO, 2006.

Os primeiros utensílios caseiros foram criados pelas mulheres, as quais permaneciam nas cavernas à espera dos homens que saíam em busca de alimentos. Sendo assim, elas fabricavam vasilhames, para a conservação de água e alimentos, a partir de argila, que é de fácil modelagem quando umedecida, sendo posteriormente aquecidas no sol ou pelo fogo para se tornarem peças resistentes. Com o passar dos anos, utensílios cerâmicos passaram a ser produzidos em várias regiões do mundo, obtendo características locais para diferentes finalidades (ANFACER, 2014; MONTOYA, 1997; PILEGGI, 1958).

No Brasil, a fabricação de peças cerâmicas foi iniciada no norte do território nacional por volta do século XV, através de tribos migratórias que teriam primeiramente passado pela América Central, Antilhas e Guianas. Dentre essas tribos, os Aruaques destacaram-se por serem organizados e detentores de uma cultura relativamente desenvolvida. Posteriormente, essa cultura foi também praticada por tribos indígenas que habitavam a região entre os rios Madeira e Tapajós, os quais fabricavam vasilhames e panelas, além de vasos e estatuetas através da modelagem do barro. Com o passar dos anos, as tribos indígenas aprimoraram seus trabalhos,

produzindo vasos com desenhos geométricos nas cores vermelha e preta a partir de corantes vegetais, como urucum e jenipapo (PILEGGI, 1958).

As primeiras industrializações de materiais cerâmicos no Brasil ocorreram por volta do final do século XVIII, quando o químico e mineralogista João Manso Pereira mostrou potencial em fabricar peças de grande interesse à sociedade. Com isso, o vice Rei do Brasil determinou a concessão de auxílio em dinheiro para que pudesse expandir a fabricação de materiais cerâmicos (PILEGGI, 1958).

As primeiras atividades industriais para produção de cerâmica no Brasil surgiram no final do século XIX, as quais tratavam-se de olarias que produziam tijolos, telhas, manilhas, vasos, potes e moringas. A primeira grande fábrica surgiu no estado de São Paulo em 1893, que foi fundada por quatro irmãos franceses, produzindo tijolos e telhas como principais peças. Nesse mesmo ano, outra fábrica também foi fundada, porém com o objetivo da produção de louças de barro. Contudo, a primeira fábrica de cerâmica branca foi denominada como S. A. Fábrica de Louças Santa Catharina, a qual entrou em operação por volta de 1913 na capital do estado de São Paulo, produzindo vasos, pratos, tigelas, canecas, xícaras, pires, aparelhos para jantar, para lavatório e para chás. Inicialmente, até 1918 (final da primeira guerra mundial), essa fábrica atendeu o mercado interno. Posteriormente a esse período, o Brasil começou a exportar produtos cerâmicos a fim de suprir as necessidades de países como o Reino Unido. Alguns anos depois, dezenas de operários foram se qualificando na arte de fabricar produtos cerâmicos e, conseqüentemente, possibilitou a inauguração de novas fábricas ao longo do território brasileiro (BELLINGIERI, 2005; PILEGGI, 1958).

2.2. Estrutura da cerâmica

Os materiais cerâmicos são estruturas cristalinas formadas por elementos metálicos e não metálicos, resultando em um grande número de materiais possíveis, devido às várias combinações que podem ser feitas entre diferentes átomos. Esses materiais possuem forma estrutural cristalina com no mínimo dois elementos, onde os elétrons são compartilhados através de ligações covalentes ou, mais comumente, transferidos por meio de ligações iônicas (CALLISTER, RETHWISCH, 2009; HALL, VLACK, 1998; RICHERSON, 1992). A Figura 2 mostra os elementos químicos que podem estar presentes em materiais cerâmicos.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
	Li	Be											B	C	N	O			
	Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IX	X	IB	II B	Al	Si	P	S			
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge					
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb				
	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi				
	Fr	Ra																	
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

Figura 2 – Tabela periódica de elementos em materiais cerâmicos.

Fonte: SHACKELFORD, ALEXANDER, 2001.

As estruturas cristalinas para as cerâmicas podem ser do tipo AX, sendo A uma representação de cátion e X de ânion, o qual se caracteriza por ser o caso mais comum devido à igualdade no número de íons. Também podem assumir uma estrutura do tipo A_mX_p , quando há diferença nas cargas dos íons, ou $A_mB_nX_p$, quando há mais de um tipo de cátion (CALLISTER, RETHWISCH, 2009; HALL, VLACK, 1998, RICHERSON, 1992).

Para a produção de cerâmica, geralmente são utilizadas matérias primas a base de silicatos, o que se torna vantajoso devido à grande abundância e baixo custo desses materiais. Os silicatos são formados por um átomo de silício e quatro átomos de oxigênio, SiO_4^{4-} , possuindo estrutura tetraédrica. Esses átomos de oxigênio podem compartilhar um par de elétrons com outro átomo de silício, formando assim estruturas mais complexas, como por exemplo: $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_9^{6-}$ e assim sucessivamente. Para compensar a carga negativa do íon SiO_4^{4-} , são adicionados íons carregados positivamente, tais como Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} , promovendo assim a neutralidade elétrica e formando compostos como $Ca_2MgSi_2O_7$, Mg_2SiO_4 , $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, dentre outros (CALLISTER, RETHWISCH, 2009).

As cerâmicas, de um modo geral, podem apresentar impurezas, ou seja, ter a incorporação de elementos não desejáveis em sua estrutura. Isso pode acontecer de modo intersticial, quando o raio iônico da impureza é inferior ao do ânion, ou de modo

substitucional, quando ocorre a substituição de íons da estrutura por íons não desejáveis, devido à semelhança na carga e tamanho entre ambos (CALLISTER, RETHWISCH, 2009). A Figura 3 mostra um esquema contendo os dois modos de incorporação de impurezas.

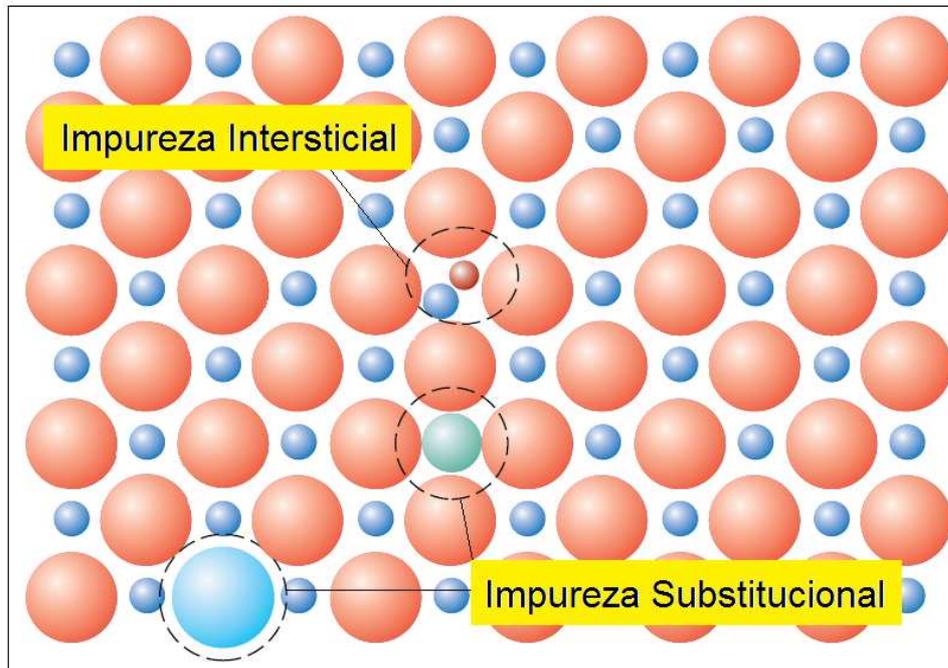


Figura 3 – Representação de impureza intersticial e substitucional em estruturas cristalinas de cerâmica.

Fonte: CALLISTER, RETHWISCH, 2009.

Além das impurezas, outro defeito possível na estrutura cristalina é a presença de lacunas causada pela falta de íons. Essa ausência refere-se a uma quantidade igual de cátions e ânions, permanecendo assim a neutralidade da estrutura da cerâmica (CALLISTER, RETHWISCH, 2009).

Esses inconvenientes na cerâmica afetam principalmente as propriedades mecânicas, tornando o material com menor tenacidade, ou seja, mais frágil a impactos (BONA, ANUSAVICE, 2002; SCHULLER, BIANCHI, AGUIAR, 2008; ZANOTTO, MIGLIORE, 1991). Além disso, a incorporação de metais potencialmente tóxicos à estrutura da cerâmica é indesejável, independente da finalidade desse material (YOSHIMURA, CAMARGO, PORTELA, 2005a).

2.3. Propriedades e aplicações dos materiais cerâmicos

As propriedades dos materiais cerâmicos, de uma forma geral, são influenciadas diretamente pela composição química, bem como pelos processos empregados durante a fabricação (HALL, VLACK, 1998; SCHULLER, BIANCHI, AGUIAR, 2008).

Como propriedades mecânicas, os materiais cerâmicos são caracterizados pela alta resistência a forças de compressão e ao cisalhamento sem sofrer deformidade. Essa resistência está relacionada com a força de ligação entre os átomos que compõem a estrutura cristalina, podendo então variar entre os diferentes tipos de cerâmicas. Além dessa característica, também é destacável a não ductilidade, uma vez que se trata de um material frágil capaz de chegar à ruptura sem sofrer deformações (HALL, VLACK, 1973; HALL, VLACK, 1998; ZANOTTO, MIGLIORE, 1991).

Com relação as propriedades térmicas, os materiais cerâmicos possuem elevado ponto de fusão, que é devido as fortes ligações entre os átomos que compõem sua estrutura cristalina. Além disso, esses materiais possuem uma baixa condutividade térmica, uma vez que a quantidade de elétrons livres é inexpressiva e sem eficiência para o processo de transferência eletrônica de energia (CAO, VASSEN, STOEVEER, 2004; HALL, VLACK, 1973). Essa imobilidade dos elétrons também explica a baixa condutividade elétrica desses materiais, o que caracteriza a cerâmica como um ótimo isolante (HALL, VLACK, 1998; RICHERSON, 1992).

Alguns materiais cerâmicos podem apresentar propriedades magnéticas, dependendo da sua composição química. A maioria desses materiais são ferrimagnéticos, ou seja, quando os diferentes íons da estrutura cristalina com momentos magnéticos distintos são alinhados de forma antiparalela, gerando assim um campo magnético global. Essa propriedade resulta em várias aplicações da cerâmica, pois uma das consequências é o aumento do ciclo de histerese, o qual relaciona-se à tendência do material em conservar suas propriedades mesmo na ausência do meio externo estimulante (CALLISTER, RETHWISCH, 2009; HALL, VLACK, 1998).

Devido as inúmeras propriedades, os materiais cerâmicos apresentam uma grande aplicabilidade em diversos setores. A Tabela 1 lista algumas dessas aplicações.

Tabela 1 – Aplicações de materiais cerâmicos.

Função	Aplicação
Elétrico	Capacitores dielétricos, micro-ondas dielétricas, óxidos condutores, supercondutores, acondicionamento eletrônico, isolantes, células de combustível de óxido, piezoelétrico.
Magnético	Gravação de mídia, ferrofluidos, cartões de crédito, circuladores, isoladores, indutores, ímãs.
Automotivo	Sensores de oxigênio, células de combustível, suporte do catalisador, velas de ignição, pneus, para-brisas.
Mecânica e Estrutural	Ferramentas de corte, abrasivos.
Biomédica	Implantes, odontologia, ultrassonografias.
Construção	Edifícios/casas.
Química	Catálise, sensores, tintas, borrachas.
Doméstico	Telhas, sanitários, utensílios de cozinha, arte, joias.
Outros	Materiais de blindagem, sensores, nuclear, processamento de metais.

Fonte: ASKELAND, FULAY, WRIGHT, 2011.

Os produtos cerâmicos, de uma forma geral, são classificados com numeração 69, de acordo com a nomenclatura comum do Mercosul (NCM). Cada produto fabricado em cerâmica recebe um código, que serve para identificação da natureza da mercadoria, além de facilitar na coleta de dados no comércio exterior (DOU 2014). A Tabela 2 mostra a classificação para as louças cerâmicas de mesa.

Tabela 2 – Classificação e descrição de produtos cerâmicos de acordo com a NCM.

NCM	Descrição
69	Produtos cerâmicos.
6911	Louça, outros artigos de uso doméstico e artigos de higiene ou de toucador (porcelana).
6911.10	Artigos para serviços de mesa ou de cozinha.
6911.10.10	Conjunto (jogo ou aparelho) para jantar, café ou chá, apresentado em embalagem comum.
6911.10.90	Outros.
6912	Louça, outros artigos de uso doméstico e artigos de higiene ou de toucador (cerâmica, exceto porcelana)

Fonte: DOU, 2014.

2.4. Dados do setor cerâmico brasileiro

O Brasil é detentor de importantes jazidas de minerais, que podem ser utilizadas para fabricação de produtos cerâmicos. Essa abundância de matéria prima natural, juntamente com o uso de tecnologias industriais, fizeram com que esse setor evoluísse rapidamente, alcançando reconhecimento internacional com relação a quantidade de produto exportado (BERNI, BAJAY, GORLA, 2010; SEBRAE, 2012).

A China destaca-se como o líder mundial no setor cerâmico, não só apenas na produção, como também em consumo e exportação (OLIVEIRA, MAGANHA, 2006; SASSI, 2006). Essa posição alcançada pelos chineses é devido a mão de obra abundante e barata, o que aumenta a produtividade e torna-se uma potência em relação aos demais países do mundo. Além da China, o Brasil também importa produtos cerâmicos da França, Portugal, Hong Kong e Tailândia (TEIXEIRA, 2013).

Conforme demonstrado na Tabela 1, a indústria cerâmica é muito ampla com relação ao número de aplicações, o que faz aumentar cada vez mais a demanda por esses produtos, tanto para uso interno como para exportações (BERNI, BAJAY, GORLA, 2010). A Tabela 3 mostra os principais segmentos cerâmicos brasileiros e os seus respectivos valores de produção. Cabe salientar que os dados informados na Tabela 3 são do ano de 2000, uma vez que não há dados mais atualizados que mostre a produção de todos os segmentos cerâmicos produzidos em nosso país. Apesar

disso, é possível ter ideia da produção e, conseqüentemente, da demanda para os diferentes segmentos cerâmicos. Segundo o site da Associação Brasileira de Cerâmica (ABC), há uma deficiência desse setor em relação a levantamentos de dados estatísticos e indicadores de desempenho, o que acaba afetando na competitividade com o mercado exterior (ABC, 2016).

Tabela 3 – Produção anual de diferentes segmentos cerâmicos (ano base: 2000).

Segmento	Produção (milhões US\$/ano)
Cerâmica Estrutural (Vermelha)	2500
Revestimentos (pisos e azulejos)	1700
Refratários	380
Sanitários	200
Louça de Mesa	148
Fritas, Vidrados e Corantes	140
Cerâmica Elétrica	60
Abrasivos	20

Fonte: BUSTAMANTE, BRESSIANI, 2000.

Com relação à exportação, o Brasil destina seus produtos a vários países, mas com uma maior concentração em países da América do Sul. A Figura 4 mostra o destino da exportação brasileira entre os continentes do mundo no ano de 2015.

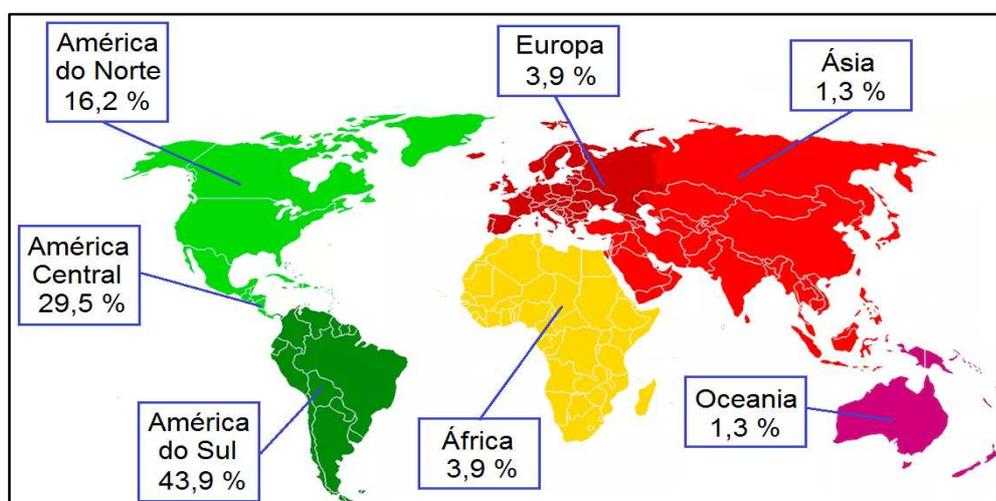


Figura 4 – Destino das exportações dos materiais cerâmicos produzidos no Brasil em 2015.

Fonte: ANFACER, 2016.

Atualmente, os segmentos que mais contribuem para a produção total do setor cerâmico nacional continuam sendo o estrutural e de revestimento, os quais estão diretamente ligados com o setor de construção civil. Segundo a Associação Nacional da Indústria Cerâmica (ANICER), existem mais de 5.500 indústrias de fabricação de cerâmica vermelha ou estrutural em todo território brasileiro, produzindo em torno de 70 bilhões de peças ao ano (ANICER, 2014; Cabral Jr. et al., 2012). Com relação a cerâmica de revestimento, a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres (ANFACER) informa que nosso país produziu 899,4 milhões de m² desse produto no ano de 2015, colocando o Brasil na segunda colocação entre os maiores produtores de cerâmica nesse setor, perdendo apenas para a China (ANFACER, 2016).

O setor de louça de mesa também merece destaque, pois oferece uma grande variedade de produtos e estão presentes no dia-a-dia da população em suas residências ou em ambientes comerciais. Dentre esses produtos, destaca-se os aparelhos de jantar, jogos de xícaras, utensílios para acondicionar alimentos, bem como objetos decorativos, como vasos e estatuetas (MME, 2009; RUIZ et al., 2011).

A produção de louça de mesa no Brasil predomina na região Sul e Sudeste com mais de 500 indústrias, as quais são responsáveis pela fabricação de mais de 200 milhões de peças por ano, o que corresponde cerca de 2 % da produção mundial. Além disso, existem as micro e pequenas empresas desse setor, porém com uma produção em menor escala (PRADO, BRESSIANI, 2013; RUIZ et al., 2011). A Tabela 4 mostra a produção de louças de mesa para as principais indústrias nacionais.

Tabela 4 – Produção em peças anuais das principais indústrias brasileiras.

Indústria/Polo	Produção (peças/ano)
Oxford	50.000.000
Polo Pedreira	36.000.000
Schimidt	30.000.000
Polo Campo Largo	30.000.000
Polo Porto Ferreira	30.000.000
Pozzani	12.000.000
Polo Vista Alegre	2.500.000
Outros	> 10.000.000

Fonte: PRADO, BRESSIANI, 2013

A indústria de produtos cerâmicos no Brasil é de extrema importância para o país, uma vez que tem participação considerável no Produto Interno Bruto (PIB) (BUSTAMANTE, BRESSIANI, 2000; SEBRAE, 2012). Entretanto, as exportações e o consumo interno tem diminuído consideravelmente nos últimos anos. A Tabela 5 mostra a quantidade em dólares (US\$) de produtos cerâmicos de mesa exportados e importados durante o período de 2003 a 2016.

Tabela 5 – Relação entre cerâmica de mesa exportada e importada pelo Brasil durante período de 2003 e 2016.

Ano	Exportação (milhões US\$)	Importação (milhões US\$)	Saldo (milhões US\$)
2003	18,34	4,81	13,54
2004	20,55	6,91	13,64
2005	17,87	9,01	8,86
2006	18,60	14,36	4,24
2007	20,53	25,60	-5,07
2008	18,12	42,20	-24,08
2009	11,63	39,58	-27,95
2010	13,61	62,84	-49,23
2011	10,26	91,25	-80,99
2012	7,32	111,59	-104,27
2013	7,89	73,35	-65,46
2014	6,82	30,51	-23,69
2015	7,40	33,52	-26,12
2016	7,73	29,55	-18,82

Fonte: ALICEWEB MERCOSUL, 2017; TEIXEIRA, 2013;

Conforme os dados apresentados na Tabela 5, o saldo brasileiro apresenta valores negativos desde 2007, devido a um aumento considerável na importação e uma queda na quantidade de produto exportado pelo Brasil.

O principal fator que tem influenciado na queda do mercado é a concorrência com os produtos chineses, os quais chegam ao Brasil com um preço inferior ao valor

do próprio mercado interno, fato esse que é conhecido como “dumping” (RUIZ et al., 2011).

O setor cerâmico nacional mobilizou-se nos últimos anos através de processos judiciais, devido à dificuldade de comercializar seus produtos frente às louças importadas da China. As indústrias brasileiras ameaçavam fechar suas portas, pois a produção nacional chegava a ser inferior a quantidade importada. Sendo assim, a Câmara de Comércio Exterior (Camex) decidiu dificultar a entrada de louças chinesas em nosso país, protegendo assim o comércio interno. Essa decisão foi publicada em 17 de janeiro de 2014 no Diário Oficial da União (DOU), a qual estabelece um prazo de até 5 anos para um “antidumping” às importações (DOU, 2014). Essa imposição realizada pelo Brasil apresentou melhoras nos dados comerciais, pois houve uma queda considerável nas importações a partir de 2014 (conforme apresentado na Tabela 5), mas mesmo assim o saldo brasileiro continua negativo, devido a uma baixa quantidade de produto exportado.

2.5. Fabricação de louças cerâmicas de mesa

De um modo geral, a primeira etapa para a fabricação de peças cerâmicas é o preparo das massas cerâmicas a partir da matéria prima, a qual geralmente é natural e obtida por mineração. Dentre as matérias primas mais utilizadas, a argila destaca-se devido as suas propriedades, como plasticidade e ser facilmente moldável quando úmida. Várias espécies de minerais são classificadas como argilas, as quais são silicatos de alumínio hidratados, porém as mais importantes são a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a montmorilonita $[(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ e a illita ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (KOLAR, 2000; OLIVEIRA, MAGANHA, 2006; SHREVE, BRINK Jr, 1997).

As massas cerâmicas são constituídas de no mínimo duas matérias primas, além de aditivos e água, as quais devem ser misturadas de forma homogênea, a fim de garantir a uniformidade física e química da massa. Esses aditivos são adicionados para auxiliar desde o processo de moagem até etapas posteriores à queima, agindo como defloculantes, lubrificantes, entre outros. Posteriormente, tem-se a etapa de formação das peças a partir de moldes, a qual vai depender fundamentalmente da finalidade do produto desejado. Em seguida, devido a quantidade de água presente, as peças são submetidas a secagem, que ocorre geralmente em queimadores à gás

natural, atingindo temperaturas máximas de 170 °C. Após serem retiradas dos fornos, as peças passam pela etapa de acabamento, que inclui polimento, corte, furação e outros (MACEDO et al., 2008; OLIVEIRA, MAGANHA, 2006).

Para louças de mesa, etapas de esmaltação e decoração são adicionadas ao processo produtivo. Na esmaltação, a peça de cerâmica recebe uma camada fina e contínua de esmalte, adquirindo aspecto vítreo após a queima. Esse processo melhora a peça no aspecto estético e higiênico, além de adquirir maior resistência mecânica e térmica. Já o processo de decoração pode se dar através de serigrafia, decalcomania, pincel e outros, as quais são realizadas com o uso de pigmentos (OLIVEIRA, MAGANHA, 2006).

Após os processos de remoção da umidade e esmaltação, as peças cerâmicas são encaminhadas a fornos e submetidas a elevadas temperaturas. O processo de queima desenvolve as propriedades finais dos produtos cerâmicos, tais como o brilho, cor, porosidade, estabilidade dimensional, assim como resistência à flexão, a altas temperaturas, a água, ao ataque de agentes químicos, dentre outras. Após todas essas etapas, o produto é então classificado e embalado, tornando-se então apto para chegar até o comércio (OLIVEIRA, MAGANHA, 2006). A Figura 5 mostra um fluxograma específico para a produção de cerâmica de mesa.

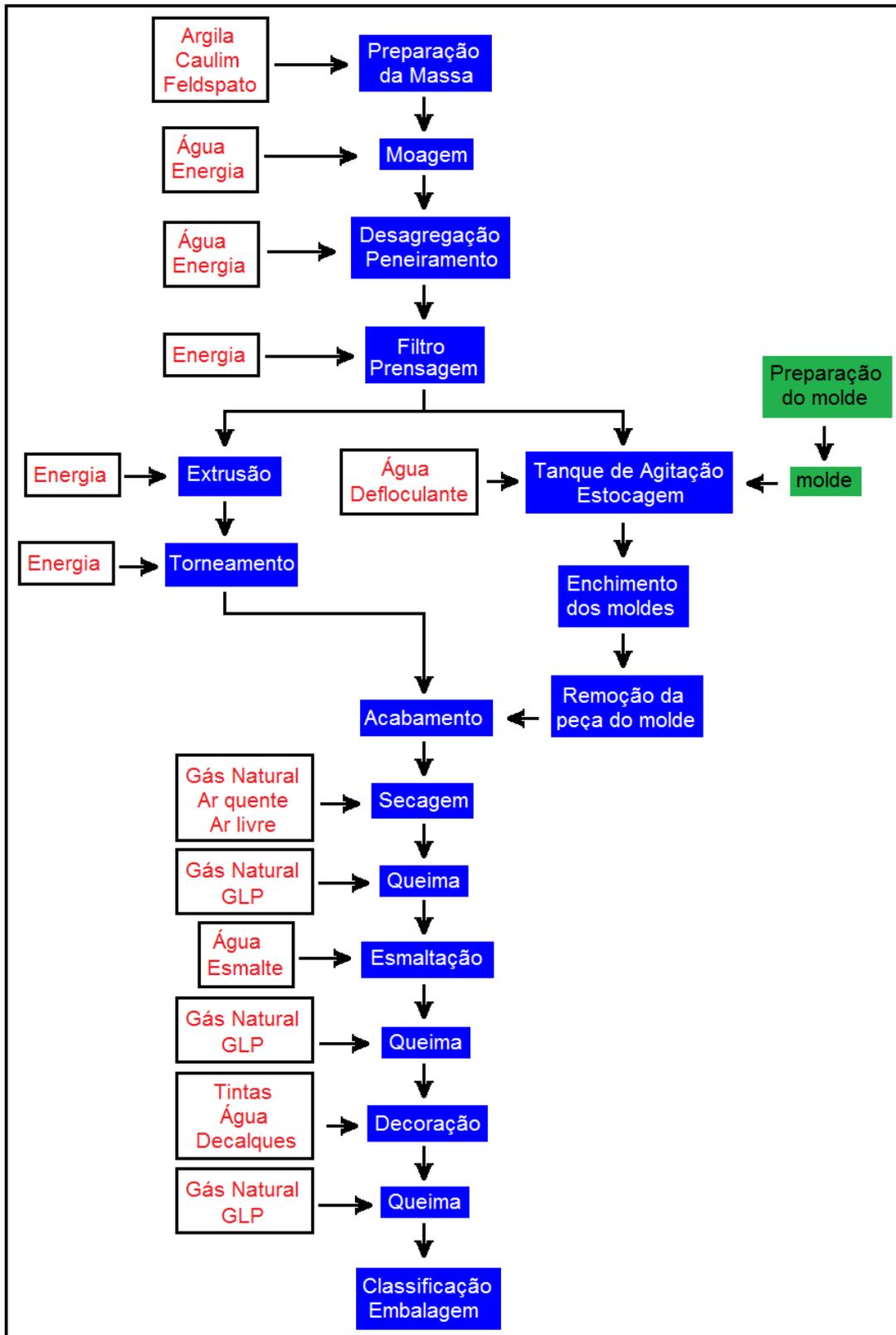


Figura 5 – Fluxograma de produção de cerâmica de mesa.

Fonte: OLIVEIRA, MAGANHA, 2006.

Considerando uma produção mensal de 170 a 300 mil peças de louças cerâmicas, são consumidas em média 4,5 toneladas de matéria prima, além de 35.000 m³ de gás natural e uma faixa de 90 a 150 m³ de água (RUIZ et al., 2011). A indústria cerâmica é geradora de resíduos a partir de emissões atmosféricas, as quais podem conter materiais particulados ricos em metais ou outros poluentes inorgânicos. Além disso, também são gerados efluentes advindos principalmente da água de limpeza utilizada durante os processos de produção. Nesse efluente pode conter resíduo de sulfato, fosfato e uma série de metais, os quais são capazes de provocar sérios problemas ao meio ambiente se não for tratado devidamente (OLIVEIRA, MAGANHA, 2006).

2.6. Controle de contaminantes inorgânicos em cerâmica

Para chegar até o mercado e posteriormente até ao consumidor, as indústrias cerâmicas realizam um controle de qualidade apenas para avaliar sua regularidade dimensional e aspecto superficial, ou seja, análise de cor e verificação de possíveis trincas ou empenos, as quais são realizadas visualmente por um técnico. Além disso, também são realizadas avaliações referente aos aspectos dimensionais da peça, a qual é conduzida mediante sistemas automatizados. Para os produtos importados, que entram no Brasil através de portos, não há nenhum controle específico da qualidade, podendo resultar na liberação de louças impróprias para o mercado (BARACHO et al., 2012; FIEP, 2012; GASCH, 2007; OLIVEIRA, MAGANHA, 2006).

Os materiais cerâmicos podem apresentar elevados teores de contaminantes metálicos, os quais podem advir diretamente da matéria prima utilizada durante a fabricação. Esse fato está relacionado com o uso de minerais provenientes de lugares com alto índice de contaminação ou até mesmo por uso de matéria prima alternativa, como por exemplo, resíduos urbanos incinerados, cinzas de casca de arroz, cinzas de ossos de animais ou rejeitos de indústrias como de mineração, papel e celulose, metalúrgica, energética, entre outras. Apesar dessa reciclagem ser benéfica do ponto de vista ambiental, a qualidade do produto cerâmico pode estar sendo afetada de forma negativa, principalmente pela possibilidade da adição de elementos indesejáveis (BRAGANÇA, BERGMANN, 2006; CAMARGO, PORTELA, YOSHIMURA, 2005; CASAGRANDE et al., 2008; CHRISTOFOLETTI et al., 2003;

DELLA, KÜHN, HOTZA, 2001; MENEZES, NEVES, FERREIRA, 2002; MIYAHARA, GOUVÊA, TOFFOLI, 2007; YOSHIMURA, CAMARGO, PORTELA, 2005a).

Normalmente, as louças cerâmicas passam pelo processo de decoração, os quais são realizados com a intenção de melhorar os aspectos estéticos do produto, chamando atenção por suas cores e desenhos. Entretanto, esse processo é responsável pela maior contribuição de contaminação por elementos metálicos potencialmente tóxicos em louças cerâmicas, uma vez que são conduzidos por meio de tintas que podem conter compostos a base de Pb, Cd e outros metais, os quais podem ser transferidos para os alimentos e conseqüentemente colocar em risco a saúde do ser humano (BARACHO et al., 2012; LIN et al., 2014; SHEETS, 1997; ZANNINI, 2006).

Em março de 2011, foi publicada uma matéria pela imprensa americana (*The New York Times*) que alertava a população sobre possíveis contaminações por Pb a partir de louças cerâmicas importadas. Essa notícia relata que foram analisadas 136 louças cerâmicas, nas quais foram encontradas concentrações de chumbo em mais de um quarto das peças. Além disso, 5 amostras de cerâmica, de um total de 25 analisadas, apresentaram resultado positivo para o teste de possível transferência desse metal para os alimentos, excedendo o limite máximo permitido pela *Food and Drug Administration* (FDA), que é de $2 \mu\text{g g}^{-1}$ para esse analito. Isso mostra a importância do controle da qualidade de louças cerâmicas, uma vez que podem ser uma fonte considerável de contaminação humana por elementos metálicos potencialmente tóxicos (BAKALAR, 2011).

O procedimento de lixiviação de elementos metálicos em produtos cerâmicos é descrito por normativa oficial, que foi publicada pela Sociedade Americana para Teste de Materiais (ASTM – do inglês: *American Society for Testing and Materials*) (ASTM, 1994) e pelo Ato de Segurança dos Produtos para o Consumidor do Canadá (CCPSA – do inglês: *Canada Consumer Product Safety Act*) (CCPSA, 1998). Esse procedimento consiste em imergir a peça cerâmica em uma solução lixiviante de 4 % v/v de ácido acético, seguido de um repouso por 24 horas a temperatura ambiente. Após esse período, a solução deve ser agitada, a fim de assegurar homogeneidade, e encaminhada para análise por técnicas analíticas adequadas em no máximo 8 horas (ASTM, 1994; CCPSA, 1998). O Brasil também publicou seu procedimento oficial, porém possui uma metodologia diferente da descrita pela ASTM e CCPSA. A norma foi divulgada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), e refere-se a

resíduos sólidos em geral e não especificamente para produtos cerâmicos. Considerando o procedimento descrito para amostras contendo teor de sólidos igual a 100 %, primeiramente é necessária uma moagem até alcançar uma granulometria inferior a 9,5 mm. Em seguida, aproximadamente 100 g dessa amostra deve ser pesada em um frasco e adicionada uma solução de ácido acético com pH próximo a 5 em uma proporção de 20:1. O frasco deve ser fechado e encaminhado para agitação a 30 rpm durante 18 horas em temperatura ambiente. Após esse período, a solução deve ser filtrada e uma alíquota retirada para análise química (ABNT, 2004).

A literatura reporta vários trabalhos envolvendo métodos de lixiviação para extração de metais em amostras de cerâmica, os quais mostram que é possível a contaminação humana através do consumo de alimentos preparados em louças cerâmicas. Alguns desses trabalhos avaliaram a influência da concentração e o pH do meio extrator, bem como o emprego de temperatura e uso de fornos micro-ondas, a fim de simular as formas de como são utilizadas esses produtos no dia a dia da população em suas residências (ABOU-ARAB, 2001; BAKARIČ et al., 2015; ÇİFTÇİ, HENDEN, 2016; DONG et al., 2014; HIGHT, 2001; KURAMOCHI et al., 2005; LIN et al., 2014; JAKMUNEE, JUNSOMBOON, 2008; MOGHADDAM, 2012; MOHAMED, CHIN, POK, 1995; SHEETS, 1997; SHEETS, TURPEN, HILL, 1996; VÉGA et al., 2011; YOSHIMURA, CAMARGO, PORTELA, 2005a).

A grande maioria dos trabalhos publicados na literatura envolvem a lixiviação de metais como Cd e Pb, os quais são considerados potencialmente tóxicos. Além desses, o As e Cr também são elementos potencialmente tóxicos e vem sendo monitorado em trabalhos de materiais cerâmicos. Também foram realizados estudos com o Co, Cu, Mn, Ni, Zn e entre outros, os quais são classificados como essenciais para nosso organismo, mas podem provocar alterações metabólicas crônicas pela ingestão em excesso (BURGUERA, BURGUERA, 2009; CHOWDHURY et al., 2011).

A contaminação humana por metais potencialmente tóxicos através da ingestão pode levar a diversos problemas de saúde, visto que podem reagir com uma série de moléculas presentes em sistemas do nosso organismo, conferindo-os características de bioacumulação (TAVARES, CARVALHO, 1992).

Elevadas concentrações de Cd no organismo humano podem causar diversos efeitos deletérios em vários órgãos, principalmente nos rins e fígado. Esse elemento altera o metabolismo de outros elementos químicos ditos essenciais, tais como o Zn, Fe, Cu e Se. Além disso, a hipótese existente de como ocorre o mecanismo que induz

a toxicidade por esse metal se baseia em uma interferência do complexo Zn-proteína, o qual é responsável por controlar a transcrição do DNA, levando assim a apoptose, ou seja, a morte celular (ATSDR, 2008; AZEVEDO, CHASIN, 2003; CARDOSO, CHASIN, 2001).

Com relação a toxicidade do Pb, esse elemento é capaz de reagir preferencialmente com proteínas ligadas ao Ca, podendo assim inibir os processos que normalmente seriam realizados pela molécula de origem. Além disso, esse metal pode ligar-se a componentes enzimáticos como grupo sulfidril e amidas, levando assim a uma alteração em suas configurações e diminuindo as suas atividades. De acordo com a literatura, é possível verificar que este metal pode causar danos em diversos sistemas do corpo humano, como o cardiovascular, hematológico, renal, endócrino, neurológico, imunológico, gastrintestinal e reprodutivo (ATSDR, 2007; AZEVEDO, CHASIN, 2003; PAOLIELLO, CHASIN, 2001).

A exposição ao Cr por via oral pode levar ao acúmulo desse metal em nível renal, hepático, pulmonar, cardíaco e pancreático. Esse elemento é responsável por efeitos carcinogênicos, pois é capaz de provocar danos estruturais e funcionais do DNA, inibindo assim o crescimento celular (AZEVEDO, CHASIN, 2003; SILVA, PEDROZO, 2001).

De acordo com os efeitos deletérios que os metais potencialmente tóxicos podem causar à nossa saúde, fica evidente a necessidade de haver um monitoramento da concentração dos mesmos em louças cerâmicas utilizadas para preparo de alimentos. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou uma portaria de número 27 em 1996, que informa limites máximos permitidos para a migração específica de Cd e Pb a partir de embalagens e louças de vidro e cerâmica em contato com alimentos. De acordo com esta portaria, os limites de migração específica de metais pesados são estabelecidos de acordo com 3 categorias. Na categoria 1, é estabelecido o teor de 0,8 e 0,07 mg/dm² de área de amostra, para Pb e Cd respectivamente, para objetos que não possam ser preenchidos e objetos que possam ser preenchidos, cuja profundidade interna entre o ponto mais baixo e o ponto mais horizontal, que passe pela borda superior, seja inferior ou igual a 25 mm. Na categoria 2, os teores são 4,0 e 0,3 mg/kg, para Pb e Cd respectivamente, para todos os demais objetos que possam ser preenchidos. Na categoria 3, são enquadrados os utensílios de cozinha, embalagens e recipientes de armazenamento que tenham

capacidade superior a 3 litros, para os quais o teor máximo permitido de Pb é de 1,3 mg/kg e de Cd é de 0,1 mg/kg (ANVISA, 1996).

O Mercado Comum do Sul (MERCOSUL) não possui uma legislação específica para limites toleráveis de metais lixiviados a partir de louças cerâmicas. Entretanto, é possível se basear na resolução de número 52 de 2010, a qual trata de embalagens e equipamentos plásticos destinados a estar em contato com alimentos. Nessa resolução é informado o limite de migração específica para vários elementos químicos, dentre os quais destaca-se o Cd, Cr e Pb, com valores de 0,005, 0,05 e 0,01 mg/kg, respectivamente (MERCOSUL, 2010).

A Administração de Alimentos e Fármacos dos Estados Unidos (FDA), também estabelece limites máximos para Cd e Pb lixiviados a partir de louças fabricadas em cerâmica ou vidro. As concentrações estabelecidas são de no máximo 0,25 ou 0,50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Cd, enquanto que para Pb esse valor pode ser até 0,5 ou 3,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de solução lixiviante. Essa variação de concentração permitida está relacionada com o tipo de louça cerâmica, sendo as concentrações maiores para produtos de pequeno porte (FDA, 2017).

Para garantir uma segurança à população na utilização de louças cerâmicas, é indispensável o desenvolvimento de métodos analíticos para o controle de metais potencialmente tóxicos. Além desses, também é importante conhecer o teor dos elementos que compõem a estrutura da cerâmica, tais como Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Ti, Zn entre outros, podendo assim relacionar com o tipo de matéria prima empregada durante a fabricação e, conseqüentemente, com a região de origem do produto.

Para realização de uma análise química, é necessário considerar algumas etapas, as quais estão dispostas em uma sequência analítica. Dentre essas etapas, o preparo de amostras é considerada a mais importante e, por conta disso, merece extrema atenção para que possa ser executada de forma correta e não interferir na obtenção dos resultados (KRUG, ROCHA, 2016).

2.7. Preparo de amostras para determinação elementar

A etapa de preparo de amostras é responsável em converter a amostra em uma forma adequada para introdução em um equipamento de análise, desse modo

garantindo que a espécie química de interesse possa ser determinada (KRUG, ROCHA, 2016; OLIVEIRA, 2003).

Considerando as etapas da sequência analítica, o preparo das amostras é responsável por 61 % do tempo total. Além disso, 30 % dos erros de uma análise podem ser atribuídas a essa etapa (OLIVEIRA, 2003). Essas evidências caracterizam tal etapa como a mais crítica, pois a esses erros podem-se associar as possíveis perdas de analitos por volatilização ou adsorção, dissolução incompleta do analito e contaminação, a qual pode advir do ar, reagentes ou materiais em geral. Além disso, a falta de treinamento e desqualificação do analista também pode contribuir com erros associados a essa etapa (KRUG, ROCHA, 2016).

Como objetivos dessa etapa, busca-se obter sempre os melhores resultados, no mais curto espaço de tempo, com a mínima contaminação, baixo consumo de reagente e geração de pouco resíduo (KRUG, ROCHA, 2016). Para isso, a literatura reporta diferentes caminhos que podem ser seguidos para o preparo de diferentes tipos de amostras (KORN et al., 2008; OLIVEIRA, 2003; MITRA, 2003). Para evitar dúvidas de qual é o melhor método a ser empregado, é necessário levar em consideração alguns fatores, tais como: conhecer as características do elemento que se quer determinar; as faixas de concentração desse elemento; a quantidade de amostra disponível; a qualidade do local em que será feito as análises; o custo relacionado; o tempo gasto; e a qualificação e/ou experiência do analista que irá manusear as amostras (KRUG, ROCHA, 2016).

O método escolhido para a etapa de preparo das amostras deve ser compatível com a técnica instrumental, que será utilizado para a determinação dos analitos em questão (KRUG, ROCHA, 2016). Sendo assim, a maioria das técnicas requer que a amostra esteja em solução para ser analisada. Para isso, um dos métodos mais empregados é a decomposição, que garante a permanência dos analitos de interesse em solução e aptos para serem quantificados (FLORES et al., 2007).

Como alternativa aos métodos convencionais de preparo de amostras, a literatura destaca outros procedimentos que também podem ser empregados, como por exemplo, o uso de suspensões a partir da amostra finamente moída. Através desse método é possível alcançar maior simplicidade e rapidez, além de resultados satisfatórios para a determinação de metais (MAGALHÃES, ARRUDA, 1998).

2.7.1. Decomposição ácida de amostras inorgânicas

Considerando o processo de decomposição, diferentes métodos podem ser adotados, dependendo do tipo de amostra e a finalidade da análise. Geralmente esses processos envolvem a adição de reagentes e energia, que seja suficiente para romper algumas ligações químicas (KRUG, ROCHA, 2016; OLIVEIRA, 2003).

Dentre esses procedimentos, a decomposição por via úmida é muito empregada, a qual pode se dar tanto em sistema aberto como em sistema fechado. Para ambos os casos, o reagente adicionado às amostras trata-se de um ácido mineral oxidante, uma mistura entre diferentes ácidos ou uma mistura entre ácido e outro reagente, como por exemplo, peróxido de hidrogênio (KRUG, ROCHA, 2016; OLIVEIRA, 2003).

Na decomposição por via úmida em sistema aberto, o aquecimento pode ser realizado por meio de um bloco digestor, chapa de aquecimento, bico de Bunsen ou em forno mufla. Contudo, o grande inconveniente de se utilizar sistemas abertos é o risco de perdas do analito e/ou ácido por volatilização, bem como a contaminação da solução da amostra. Além disso, o uso de grandes volumes de ácidos também é caracterizado com um ponto negativo desse método. Isso se dá, principalmente, quando se necessita a reposição desses reagentes devido a sua volatilização em temperaturas elevadas, implicando assim em altos valores de brancos analíticos e, desta forma, comprometendo o limite de detecção (LD) do método (KRUG, ROCHA, 2016; OLIVEIRA, 2003).

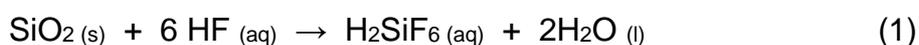
Para contornar tais inconvenientes na etapa de preparo das amostras, o uso de decomposição em sistema fechado vem sendo muito explorado, a fim de melhorar a eficiência de digestão e evitar perdas de analitos e/ou reagentes por volatilização (FLORES et al., 2007; OLIVEIRA, 2003). Nessas condições, a decomposição ácida com HNO_3 se torna muito eficiente devido ao aumento proporcional da temperatura e pressão do sistema (KRUG, ROCHA, 2016). Contudo, devido a esse aumento da pressão interna, existe a possibilidade de explosões do sistema, o que coloca em risco as análises, bem como o analista (ARRUDA, SANTELLI, 1997). Dentre os métodos que utilizam sistema fechado, recentemente os fornos de micro-ondas vem ganhando destaque no preparo de amostras, devido a sua simplicidade, rapidez e aplicabilidade para diversos tipos de matrizes (KORN et al., 2008; KRUG, ROCHA, 2016; NEMATI et al., 2010; OLIVEIRA, 2003). Contudo, uma grande desvantagem do uso desses

sistemas é o alto custo atribuído aos fornos, o que dificulta o acesso de grupos de pesquisa e laboratórios de rotina (QUARESMA et al., 2004).

Para definir o método de preparo de amostra mais adequado, é necessário conhecer previamente a composição química da amostra (KRUG, ROCHA, 2016). Os materiais cerâmicos geralmente são fabricados a partir de matérias primas a base de silicatos, o que se torna vantajoso para os fabricantes devido à grande abundância e baixo custo desses materiais. Para a decomposição de amostras ricas em silício geralmente é necessário uma combinação de ácidos envolvendo o ácido fluorídrico (MARINA, LÓPEZ, 2001; ROJAS, OJEDA, PAVÓN, 2010; SANTOS et al., 2013; SILVA, NÓBREGA, BLANCO, 2005; TSOLAKIDOU, GARRIGÓS, KILIKOGLU, 2002; WANG, TOPHAM, WU, 2011; XU et al., 2005).

Amostras de cerâmicas se enquadram no método oficial de número 3052 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA – do inglês: *Environmental Protection Agency*), o qual é recomendado para matrizes complexas orgânicas ou a base de silicatos. Esse método baseia-se em uma decomposição ácida em forno micro-ondas, para o qual utiliza-se no máximo 0,5 g de amostras com adição de 12 mL de uma mistura ácida, contendo HNO₃ e HF numa proporção de 3:1. Se a quantidade de silicato presente na amostra é conhecida, o volume de HF pode ser alterado, de acordo com as necessidades estequiométricas (EPA, 1996).

O íon fluoreto é um poderoso complexante, capaz de formar fluoretos e fluorocomplexos estáveis com muitos elementos, especialmente aqueles formadores de óxidos refratários, os quais são de difícil dissolução por se tratarem de óxidos estáveis e insolúveis. A reação envolvendo esse ácido inorgânico e silicatos é descrita nas Equações 1 e 2 (KRUG, ROCHA, 2016).



Conforme descrito na Equação 1, primeiramente é formado o ácido fluorossilícico, o qual é então separado da matriz na forma de tetrafluoreto de silício em estado gasoso (Equação 2) (KRUG, ROCHA, 2016).

A quantidade residual de ácido fluorídrico nas soluções das amostras deve ser complexada com ácido bórico (H₃BO₃), para evitar corrosão de algumas peças instrumentais que contenha silício em sua composição (KRUG, ROCHA, 2016; SILVA,

NÓBREGA, BLANCO, 2005). A reação entre esses reagentes está descrita nas Equações 3 e 4 (KRUG, ROCHA, 2016).



As reações descritas nas Equações 3 e 4 podem ter sua velocidade aumentada se a solução for resfriada em banho de gelo após a adição do ácido bórico. Entretanto, em muitos trabalhos é descrito a adição de ácido bórico em excesso (10 a 50 vezes), a fim de aumentar a velocidade de formação dos produtos (KRUG, ROCHA, 2016).

Como fonte de energia para os procedimentos de preparo de amostra, uma alternativa é o uso de ondas ultrassônicas, as quais podem conduzir processos para extração, dissolução e decomposição, quando aplicadas a amostras sólidas em pó dispersas em um meio líquido apropriado. Os banhos ultrassônicos são caracterizados como vasos metálicos, no fundo dos quais são conectados transdutores piezoelétricos calibrados para oscilar em uma dada frequência. Esses transdutores ultrassônicos convertem energia elétrica em energia mecânica, que dá origem a vibrações no meio. A alternância de ondas de altas e baixas pressões geradas pelo transdutor produz uma rápida formação e posterior colapso de milhões de microbolhas (ou cavidades) dentro de um líquido, ou seja, quando as microbolhas explodem uma onda de choque é produzida e é esta a energia mecânica responsável pelo processo de modificação no meio, podendo chegar a uma temperatura pontual de 5.000 °C e pressões de 2.000 atm. Sendo assim, o uso de ondas ultrassônicas vem sendo explorada com sucesso na etapa de preparo de diversos tipos de amostras, para posterior determinação elementar (BENDICHO et al., 2012; DE LA CALLE, 2009; KORN, PEREIRA, BORGES, 2005; KRUG, ROCHA, 2016; NASCENTES et al., 2001; PRIEGO-CAPOTE, CASTRO, 2004; PRIEGO-CAPOTE, CASTRO, 2007).

2.7.2. Preparo de suspensões

As suspensões são definidas como uma mistura heterogênea, composta por duas fases. Em uma suspensão sólido/líquido, as partículas do sólido são

caracterizadas como a fase interna, as quais são dispersas em um meio líquido (fase externa) (KRUG, ROCHA, 2016; MAGALHÃES, ARRUDA, 1998).

O uso de suspensões em análises químicas possui vantagens frente aos métodos convencionais de preparo de amostras, tais como: menor tempo de preparo, uso de pequenas quantidades de ácido concentrados, menor susceptibilidade a perdas de analitos pela formação de resíduos insolúveis ou por volatilização, menor possibilidade de contaminação e facilidade para mecanização do procedimento de introdução da amostra ao equipamento de análise (KRUG, ROCHA, 2016). Além disso, esse método requer poucos equipamentos complementares para a preparação da suspensão, como por exemplo, apenas banhos ou sondas ultrassônicas (BENDICHO, LOOS-VOLLEBREGT, 1991).

Para obter uma suspensão de qualidade, é necessário executar de forma adequada as etapas preliminares, como a moagem e peneiramento da amostra, uma vez que nessa etapa podem ocorrer contaminações da amostra. Além disso, é possível alcançar uma ótima homogeneidade através de partículas da amostra finamente divididas (MAGALHÃES, ARRUDA, 1998).

Uma etapa extremamente importante é a estabilização das suspensões imediatamente antes do início da análise, a fim de garantir que uma alíquota representativa da amostra seja injetada no equipamento. Para tornar a distribuição das partículas de forma uniforme, é necessário uma agitação que pode ser de forma manual (com uma micropipeta), magnética, ultrassônica ou por efeito vortex, sendo a eficiência desse processo diretamente ligada a taxa de sedimentação do material suspenso. Além disso, também é recomendado o uso de agentes estabilizantes, os quais aumentam a viscosidade das soluções e, conseqüentemente, diminuem a taxa de sedimentação das partículas suspensas. Dentre os reagentes estabilizantes citados na literatura, destaca-se o Triton X-100, Viscalex, glicerol, etanol, isopropanol, entre outros. A concentração do agente estabilizante deve ser otimizada, uma vez que isso é um dos fatores que influenciam na eficiência de homogeneização das suspensões. Contudo, levando em consideração a etapa de leitura instrumental através de aquecimento eletrotérmico, em alguns casos o uso de elevadas concentrações desse reagente pode aumentar a dificuldade de atomização, necessitando assim a adição de uma etapa na programação de temperatura, somente para eliminar o agente estabilizante (MAGALHÃES, ARRUDA, 1998; MILLER-IHLI, 1992; TOKMAN, 2007).

Nas suspensões, a extração do analito do sólido para a fase aquosa depende da matriz da amostra e da forma que ele se apresenta na mesma. Uma extração eficiente do analito pode ser aumentada em meio de ácido inorgânico, refletindo diretamente em uma melhora na precisão do método. As soluções ácidas mais comumente empregadas para o preparo das suspensões são HNO_3 variando em concentrações de 0,2 a 5,0 % v/v para amostras orgânicas e até 20 % v/v para materiais geológicos. Para algumas amostras, também pode ser empregado uma mistura ácida, tais como $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ou $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ (VIEIRA, 2003).

Considerando as técnicas analíticas de espectrometria atômica, uma forma de introdução de amostra é através de nebulização pneumática, onde as soluções são aspiradas continuamente até chegar ao atomizador. Para introdução de suspensões é desejado que se alcance eficiência tanto no transporte do analito como na atomização, para que seja possível obter similaridade entre as características de suspensões e soluções aquosas contendo o analito, facilitando assim o processo de calibração instrumental. Sendo assim, o ideal é preparar suspensões com partículas de tamanhos inferiores a 5 μm , a fim de evitar entupimento nos capilares responsáveis pelo transporte das soluções até o atomizador. Entretanto, para alcançar esse tamanho de partícula, o processo de moagem pode se estender por muito tempo, tornando-se moroso quando se necessita analisar um grande número de amostras (KRUG, ROCHA, 2016).

A forma mais conveniente de introdução de amostras em forma de suspensão é em GF AAS, pois é possível introduzir tamanhos maiores de partículas, em torno de 30 μm , e o transporte das soluções para o atomizador é realizado por meio de uma micropipeta ou um auto amostrador (KRUG, ROCHA, 2016; MAGALHÃES, ARRUDA, 1998; TOKMAN, 2007).

Por outro lado, o método de preparo de amostra para amostragem de suspensão não é livre de desvantagens, mas com um estudo de otimização de todos os parâmetros é possível minimizar tais inconvenientes. Dentre esses pontos negativos, destaca-se a dificuldade de encontrar materiais de referência adequados para a calibração, quando não é possível realizá-la com padrões aquosos; os elevados sinais de fundo, dependendo das características da amostra; e a necessidade do preparo de suspensões concentradas para a determinação de baixas concentrações dos analitos, o que reflete em uma diminuição da precisão durante as medidas instrumentais (KRUG, ROCHA, 2016).

2.8. Técnicas analíticas para a determinação de metais

Uma etapa de grande importância dentro da sequência analítica é a escolha da técnica para determinação de metais, pois dependendo da concentração do elemento presente na amostra, essa técnica deve apresentar alta sensibilidade e precisão (KRUG, ROCHA, 2016; MICARONI, BUENO, JARDIM, 2000). De acordo com a literatura, diversas técnicas analíticas instrumentais podem ser utilizadas para a determinação de metais, tais como: espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) ou em forno de grafite (GF AAS), espectrometria de emissão atômica em chama (F AES), espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS), com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) ou com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), as quais se destacam por serem as mais empregadas para esse tipo de análise, tanto em pesquisa como em rotina industrial (AMORIM et al., 2008; BROWN, MILTON, 2005; PASQUINI et al., 2007).

As técnicas citadas anteriormente podem ser diferenciadas em termos de sensibilidade e limites de detecção (LD), ou seja, capacidade de detecção da menor quantidade do analito. Das técnicas de plasma indutivamente acoplado, a espectrometria de massas apresenta uma maior sensibilidade do que a espectrometria de emissão óptica (GINÉ, 1998; PERKINELMER, 2000).

A técnica de AAS é bastante difundida dentro da química analítica, a qual é caracterizada por apresentar um baixo custo de operação quando comparada com as técnicas de plasma citadas anteriormente. Além disso, pode operar com diferentes atomizadores, sendo possível a quantificação de diversos elementos com sensibilidades distintas (WELZ, SPERLING, 1999).

2.8.1. Espectrometria de absorção atômica

A técnica de AAS é mono elementar e baseia-se na medida da intensidade de absorção de energia por átomos no estado fundamental e gasoso. Conseqüentemente, após a absorção de energia, tais átomos passarão para um estado excitado de maior energia (WELZ, SPERLING, 1999).

O processo de absorção pelos átomos só ocorre após esses serem atomizados no estado fundamental, formando uma nuvem atômica no caminho ótico. A

atomização pode ser realizada em chama, forno de grafite ou em tubos (exemplo: quartzo) para as técnicas de geração de vapor. A Figura 6 mostra os componentes básicos de um espectrômetro, com destaque para dois tipos de atomizadores que podem ser empregados comercialmente.

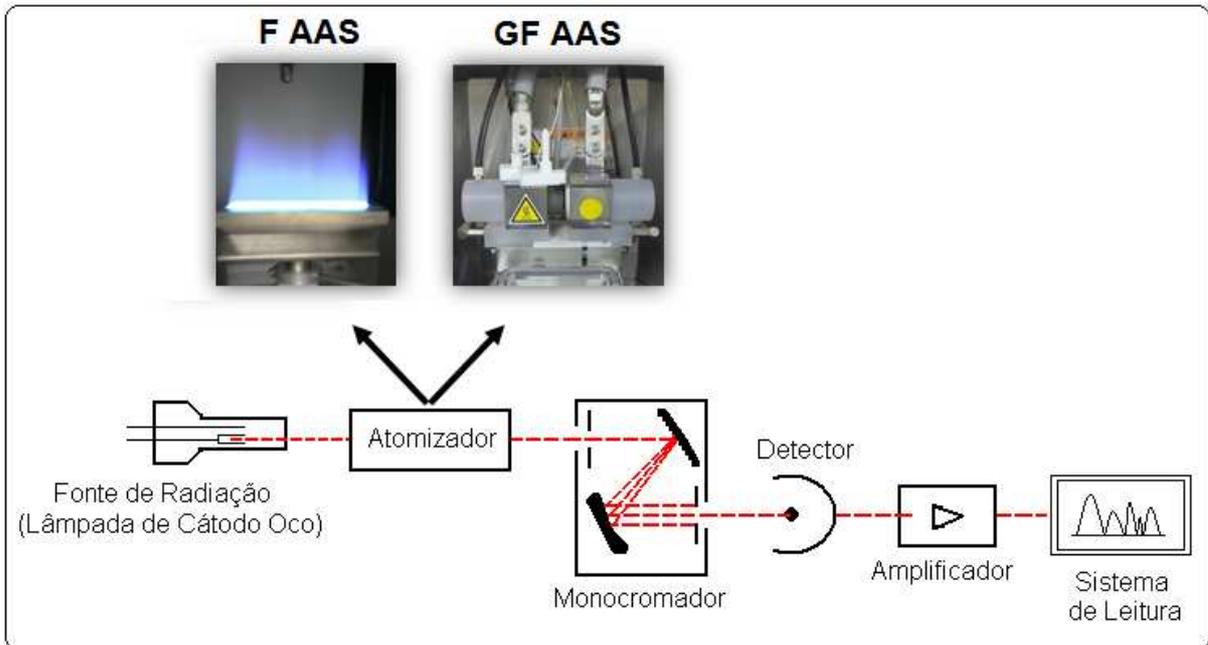


Figura 6 – Componentes básicos de um espectrômetro de absorção atômica.

A forma mais usual de introdução de amostra é por meio de nebulizadores pneumáticos, através do qual a solução é aspirada e transformada em um aerossol, para posteriormente ser conduzida até o atomizador. Na chama, o solvente é evaporado produzindo partículas sólidas finamente divididas (processo chamado de dessolvatação), seguido da volatilização dessas partículas para a formação de moléculas gasosas que são subsequentemente dissociadas a átomos, sob elevadas temperaturas, aptos então para o processo de absorção de energia proveniente da fonte de radiação (WELZ, SPERLING, 1999). A Figura 7 mostra um esquema de atomização em chama.

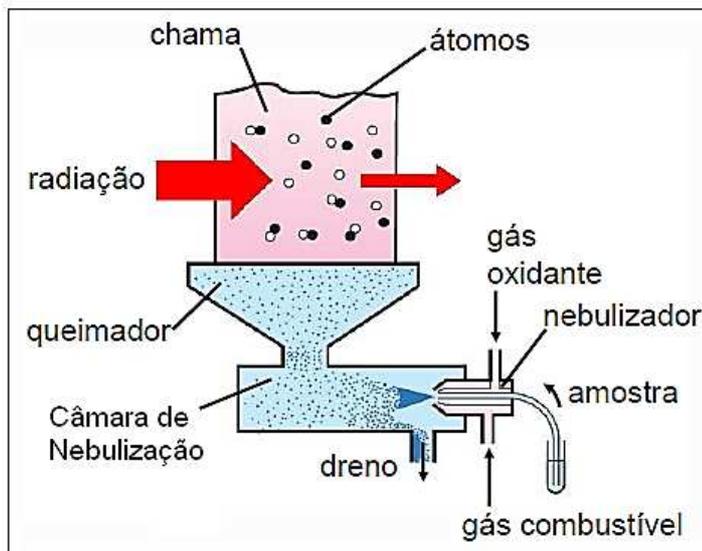


Figura 7 – Sistema de nebulização e atomização em chama.

Fonte: KAUER, 2007.

Com esses nebulizadores pneumáticos, a taxa de aspiração da solução da amostra varia de 4 a 7 mL/min, porém no máximo 10 % da solução da amostra introduzida é transformada em aerossol útil, sendo sua maior parte descartada (acima de 90 %) (WELZ, SPERLING, 1999).

Na determinação de alguns analitos por F AAS, é comum ocorrer interferências, principalmente do tipo não espectral, como, por exemplo, a de ionização e formação de compostos refratários. A interferência de ionização ocorre quando a temperatura da chama é muito alta para a determinação do analito de interesse, o que acaba levando a formação de uma quantidade significativa de íons. Esse fato reflete diretamente em um menor sinal de absorvância, pois o número de átomos no estado fundamental e gasoso é afetado. Os metais alcalinos e alcalinos terrosos, como o Na, K, Ca e Mg são considerados os elementos mais suscetíveis a interferências desta natureza, devido a seus baixos potenciais de ionização em relação aos demais elementos. Para a minimização dessa interferência, é possível adicionar junto às amostras e soluções de calibração, outro elemento mais facilmente ionizável (lítio, céσιο ou rubídio). Soluções desses elementos são conhecidas como supressores de ionização, as quais funcionam de forma a aumentar a quantidade de elétrons na chama, deslocando o equilíbrio em favor dos átomos no estado fundamental, ou seja, minimizando a ionização do analito a ser quantificado (WELZ, SPERLING, 1999).

Outro tipo de interferência não espectral é a formação de compostos refratários com o analito, os quais são caracterizados por serem de difícil volatilização na chama. Esses compostos podem ser formados a partir da reação do analito com os gases da chama, formando, como por exemplo, óxido e carbonatos. Além disso, também podem ocorrer reações com outras espécies químicas, proveniente da matriz da amostra. Esse tipo de interferência pode ser eliminado com o uso de uma chama mais quente, pelo uso de agentes complexantes, os quais impedirão a precipitação de compostos refratários, ou pelo uso de outro elemento capaz de formar com o interferente um composto mais estável. O elemento mais utilizado para esses casos é o lantânio, o qual é conhecido como “agente liberador”, justamente pelo fato de competir pelos compostos interferentes e liberando o analito para ser atomizado (KRUG, NÓBREGA, OLIVEIRA, 2004; WELZ, SPERLING, 1999).

Outra forma de atomização em AAS é através de um forno de grafite, que apresenta uma maior sensibilidade quando comparado com a técnica de F AAS. Isso possibilita o emprego da GF AAS para determinação de metais em pequenas concentrações, na ordem de $\mu\text{g/L}$ (ppb), enquanto que a atomização em chama quantifica concentrações na ordem de mg/L (ppm) (WELZ, SPERLING, 1999). Essa técnica apresenta notáveis vantagens, tais como baixos LDs, uso de pequenas quantidades de amostras (volumes de 10 a 50 μL) e elevada sensibilidade, devido a um maior tempo de residência da nuvem atômica no caminho ótico (AMORIM et al., 2008; HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

Em termos de instrumentação, as análises de soluções por GF AAS são conduzidas através de um tubo de grafite cilíndrico e aberto nas duas extremidades, o qual possui um orifício central para a inserção da amostra por meio de uma micropipeta. Esse tubo é ajustado a um par de contatos elétricos cilíndricos de grafite localizados nas duas extremidades do tubo, sendo que esses contatos são mantidos em um suporte metálico e resfriado com água. Além disso, há também dois fluxos de gás inerte, sendo o fluxo externo o responsável por evitar o contato com o ar, o qual poderia incinerar o tubo, e o fluxo interno que serve para eliminar os vapores gerados pela matriz da amostra durante os estágios de aquecimento do forno (HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009). A Figura 8 ilustra um esquema do GF AAS.

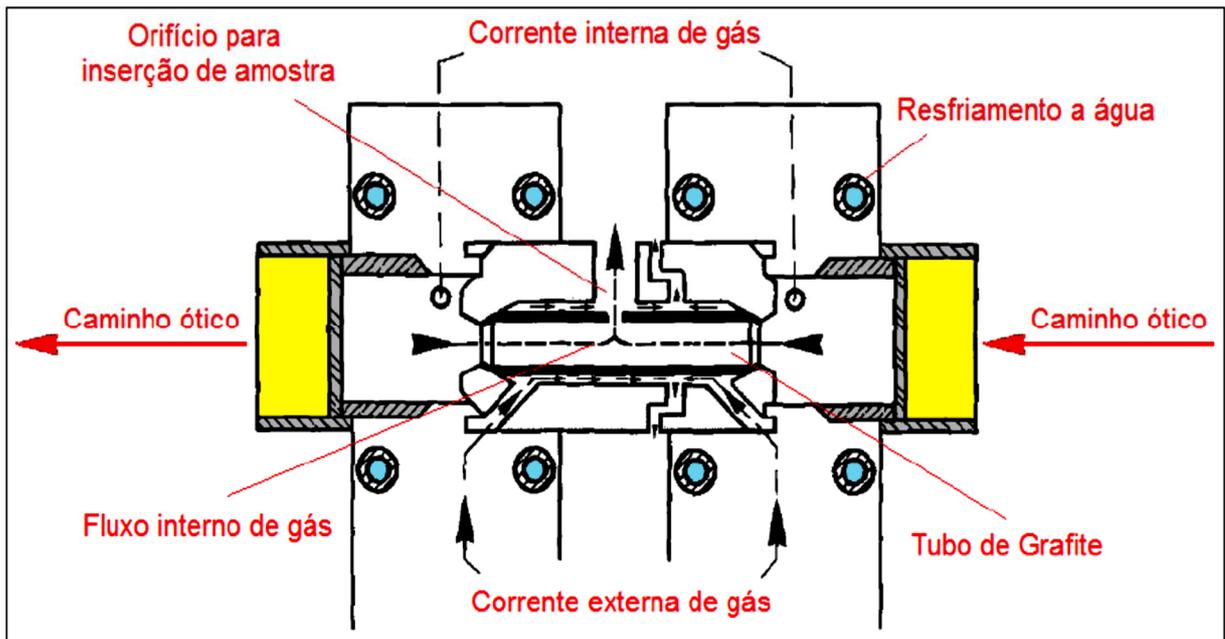


Figura 8 - Esquema de um forno de grafite.

Fonte: WELZ, SPERLING, 1999.

Para conduzir uma análise por GF AAS de forma ideal, algumas condições devem ser levadas em consideração, as quais foram primeiramente propostas por Walter Slavin em 1981, ficando conhecida como conceito STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*). Essas condições encontram-se listadas na Tabela 6 (AMORIM et al., 2008; CORREIA, NOMURA, OLIVEIRA, 2003; LAJUNEN, PERÄMÄKI, 2004; WELZ, SPERLING, 1999).

Tabela 6 – Condições ideais do GF AAS para atender as condições STPF.

Condições STPF	Observações
Uso da plataforma de L'Vov;	Aquecimento mais homogêneo do tubo durante a atomização;
Sinais de absorvância registrados em área, ao invés de altura;	Minimização dos efeitos das variações cinéticas do processo de atomização;
Uso de tubos revestidos com grafite pirolítico;	Redução de perdas por difusão através da parede do atomizador;

(continuação)

Condições STPF	Observações
Aquecimento transversal do tubo de grafite;	Estabelecimento de um ambiente espacialmente isotérmico;
Correção da radiação de fundo por efeito Zeeman;	Correções de interferências espectrais;
Uso de modificador químico;	Aumento da eficiência do tratamento térmico durante a etapa de pirólise;
Interrupção do fluxo de gás durante a etapa de atomização;	Aumento do tempo de residência da nuvem atômica no caminho ótico;
Elevada taxa de aquecimento do tubo de grafite durante as etapas;	Redução de interferências na fase vapor e formação de uma densa nuvem atômica;
Eletrônica rápida e adequada;	Obtenção do registro dos sinais em tempo real.

Fonte: WELZ, SPERLING, 1999.

Para determinação de metais em uma análise química por GF AAS, o conhecimento da natureza da amostra e as características físico químicas do analito são de extrema importância, uma vez que assim é possível definir as melhores condições térmicas no procedimento de leitura instrumental. Sendo assim, para cada tipo de análise a ser realizada, é necessário adotar um programa de temperatura e tempo específico, o qual é composto de cinco etapas essenciais (LAJUNEN, PERÄMÄKI, 2004; WELZ, SPERLING, 1999).

Considerando o programa de temperatura e tempo, a secagem é a primeira etapa e tem como principal objetivo a eliminação do solvente presente na amostra, que deve ser efetuada de forma controlada de modo que a vaporização do solvente seja lenta e uniforme. A próxima etapa é a pirólise, a qual é a responsável pela eliminação dos componentes da matriz, mas deve ser conduzida com extrema atenção, pois objetiva-se alcançar a máxima temperatura possível, mas sem perdas do analito por volatilização. A atomização é a etapa seguinte e pode ser considerada a mais importante, pois é possível a formação de uma nuvem atômica contendo o analito de interesse, gerando um sinal transiente que representa a quantidade do elemento presente na amostra em análise. A etapa subsequente é a limpeza, na qual

qualquer resquício da amostra é eliminado pelo emprego de uma temperatura mais elevada, garantindo assim que não haverá efeito de memória nas posteriores leituras instrumental. A última etapa do programa é o resfriamento até a temperatura ambiente, deixando assim o tubo de grafite pronto para um novo ciclo de aquecimento (LAJUNEN, PERÄMÄKI, 2004; WELZ, SPERLING, 1999)

Conforme mencionado anteriormente, outra forma de quantificação por AAS é através da geração de vapor, mas essa técnica não será abordada de forma detalhada, uma vez que não fez parte do desenvolvimento do presente trabalho. Essas diferentes formas de atomização, mostram a versatilidade da técnica de AAS, o que implica em um elevado número de aplicações para determinação de elementos metálicos em diversos tipos de amostras.

2.8.2. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas

Dentre as técnicas de espectrometria atômica baseadas em plasma, o ICP OES e ICP-MS ganham destaque devido as inúmeras aplicações relatadas na literatura. Essas técnicas possuem capacidade de determinações multielementares, o que caracteriza uma maior rapidez para a obtenção das informações de interesse. Além disso, é possível atribuir outras vantagens, tais como a eficiência na atomização dos analitos devido às elevadas temperaturas do plasma de argônio (aproximadamente 10.000 K), elevada sensibilidade e baixos LDs (na ordem de ppb). Entretanto, a principal desvantagem dessas técnicas é o alto custo de operação, pois o plasma necessita de uma elevada vazão de gás argônio para sua manutenção durante as análises (de 5 a 20 L/min, dependendo do tipo de tocha) (BINGS, BOGAERTS, BROEKAERT, 2010; GINÉ, 1998; HOLLER, SKOOG, CROUCH, 2009; SNEDDON, VINCENT, 2008).

Nos últimos anos, a técnica de MIP OES vem se destacando como uma excelente alternativa à técnica de ICP OES, pois também é capaz de realizar determinações multielementares através de sinais de emissão atômica. Nesta técnica, o magnetron é responsável pela produção de micro-ondas, que possuem energia suficiente para a ionização de átomos do gás. Além disso, os elétrons formados durante esse processo são acelerados e, conseqüentemente, dissipam sua energia através de um grande número de colisões elásticas e inelásticas. Por meio dessas

colisões, há formação de mais íons do gás e também de elétrons, iniciando assim um processo em cascata até a formação do plasma (BROEKAERT, SIEMENS, 2004; JANKOWSKI, RESZKE, 2010; ROSENKRANZ, BETTMER, 2000).

A introdução de amostra até o plasma pode ser através de um nebulizador pneumático, nebulizador ultrassônico, geração de espécies voláteis, entre outras formas. Ao chegar no plasma, a amostra permanece por um tempo suficiente para ocorrer os processos de dissolução, dissociação, atomização e excitação atômica, com a consequente geração e registro dos sinais analíticos (BROEKAERT, SIEMENS, 2004; GINÉ, 1998; JANKOWSKI, RESZKE, 2010).

A instrumentação utilizada em MIP OES é composta basicamente de um sistema para introdução de amostras, um gerador de micro-ondas como fonte de excitação, um plasma, um sistema óptico e um computador que serve para controlar o instrumento e processar os resultados (JANKOWSKI, RESZKE, 2010). A Figura 9 mostra o esquema de um MIP OES.

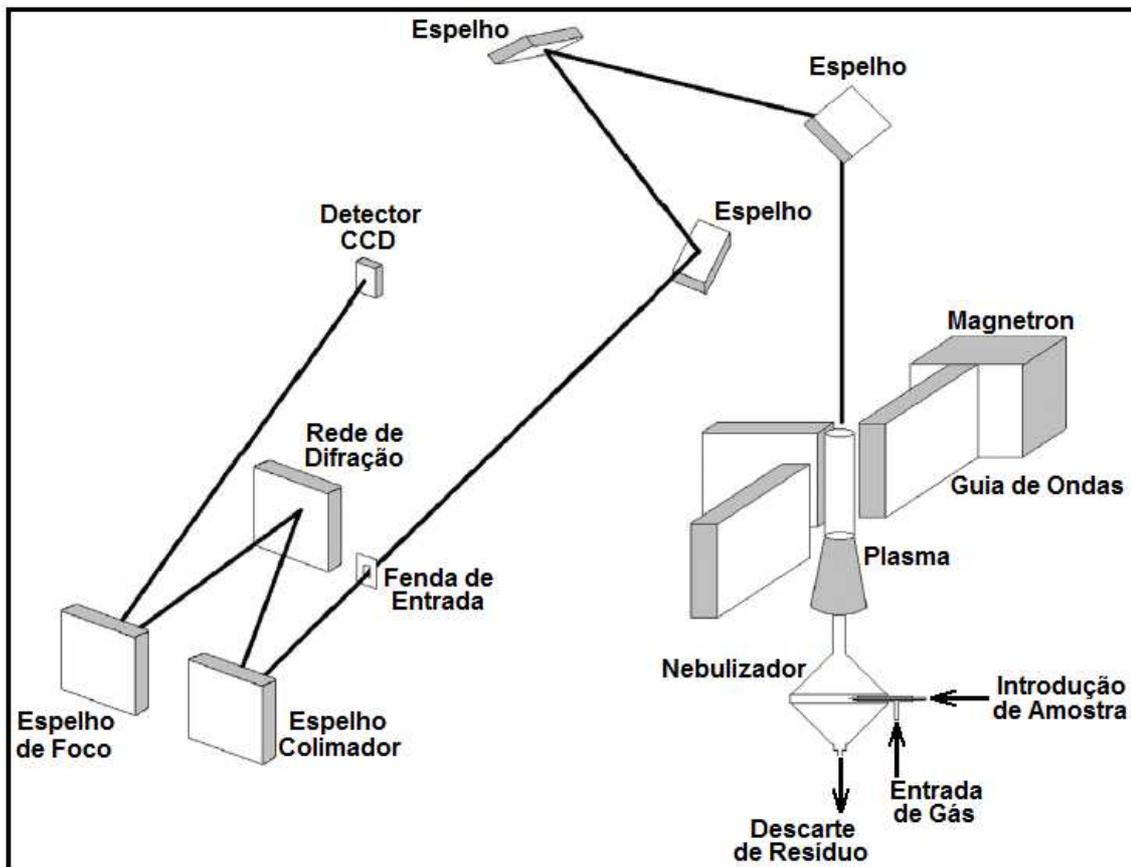


Figura 9 – Esquema da instrumentação de um MIP OES.

Fonte: NIEDZIELSKI et al., 2015.

Os primeiros estudos utilizando um plasma induzido por micro-ondas iniciaram em 1965, o qual foi utilizado como detector por emissão em cromatografia gasosa (GC). Esse plasma tinha como característica uma potência inferior a 100 Watts e era mantido pelos gases argônio e hélio, mostrando-se eficiente apenas para análises de amostras introduzidas na forma de gás, devido as dificuldades de estabilidade (CARUSO, 1988; MCCORMACK, TONG, COOKE, 1965; ROSENKRANZ, BETTMER, 2000). Ao passar dos anos, novos estudos foram sendo realizados por pesquisadores a fim de obter melhorias nos parâmetros de funcionamento do MIP (JANKOWSKI, RESZKE, 2010).

O uso de MIP ganhou maior importância em 1981, pois os pesquisadores Douglas e Frech utilizaram um plasma de argônio induzido por micro-ondas como fonte de ionização para espectrometria de massas (DOUGLAS, FRENCH, 1981). Sistemas com detecção por espectrometria de emissão ótica também foram desenvolvidos e aplicados principalmente nos anos 90, mostrando que o MIP estava em um caminho promissor dentro da química analítica (JANKOWSKI, RESZKE, 2010).

O primeiro instrumento comercial foi desenvolvido pela *Yokagawa Electric Corporation*, sendo denominado PT1000 e divulgado através de uma publicação científica em 1995. Esse sistema tratava-se de um plasma de hélio induzido por micro-ondas (He-MIP), o qual era utilizado para atomização de metais e não metais para posterior determinação através de emissão ótica (MISHIMA, SUZUKI, TAKAHARA, 2001; TAKAHARA, IWASAKI, TANIBATA, 1995). Alguns anos depois, OKAMOTO (1999) também realizou estudos com um sistema He-MIP para determinação de halogêneos por emissão ótica em diferentes soluções aquosas (OKAMOTO, 1999).

Desde o surgimento da técnica de MIP, os gases argônio, hélio ou nitrogênio foram utilizados para manter o plasma (MICHLEWICZ, URH, CARNAHA, 1985). O hélio possui uma elevada energia de ionização, o que resulta em um plasma com maior capacidade de transferência de calor, o que é benéfico para os processos de dessolvatação e vaporização em uma análise. Entretanto, o uso desse gás tem como principal desvantagem a formação de um plasma com baixa densidade de elétrons, além de apresentar um alto custo, o que torna uma análise extremamente inviável para aplicações de rotina (JANKOWSKI, RESZKE, 2010; JONKERS et al., 2003; MORAVEJ et al., 2004). Já o gás argônio, é muito utilizado em plasmas para determinações de um grande número de elementos com elevada sensibilidade.

Porém, em comparação com o plasma de hélio, é obtido um elevado fundo espectral e maior dificuldade em determinações de halogênios (JANKOWSKI, RESZKE, 2010).

O gás nitrogênio é muito utilizado em MIP, apesar de necessitar de uma maior potência de micro-ondas quando comparado com os gases nobres. Contudo, esse plasma possui estabilidade e elimina algumas interferências espectrais que são observadas em espectrometria de massas com plasma de argônio, como por exemplo, a formação de espécies poliatômicas de argônio. Além disso, outro fator muito importante é a utilização de nitrogênio em substituição a gases inflamáveis e caros, o que caracteriza uma técnica segura e de baixo custo (JANKOWSKI, RESZKE, 2010; MAEDA, WAGATSUMA, 2002; OGURA et al., 1997; ZHANG, WAGATSUMA, 2004).

Para obter uma eficiente ignição do plasma, utiliza-se um fluxo momentâneo de gás argônio, que após entrar em operação é substituído automaticamente por nitrogênio, com o qual é mantido durante todo o seu funcionamento. O gás argônio requer uma energia inferior a 500 kcal/mol para a ignição, enquanto que o nitrogênio precisa ser primeiramente dissociado para a sua posterior ionização, necessitando de uma maior energia, em torno de 1.000 kcal/mol. Devido a essa diferença energética, o plasma é preferencialmente formado com argônio, o que explica a importância do seu uso em técnicas analíticas (AGILENT, 2014; GINÉ, 1998).

O plasma de nitrogênio é mantido com um fluxo de 20 L/min, enquanto que para o gás auxiliar utiliza-se 1,5 L/min, o qual é necessário para estabilização do plasma. O fluxo utilizado para nebulização de amostras pode variar entre 0,3 a 1,0 L/min, que está diretamente ligado ao tempo de residência dos analitos no centro do plasma (AGILENT, 2014).

O plasma de nitrogênio utilizado em MIP pode chegar a uma temperatura de 5.000 K, o que caracteriza-se por ser mais “frio” do que os plasmas de argônio utilizados em técnicas de ICP. Apesar disso, a literatura reporta estudos que mostram que o limite de detecção para a técnica de MIP é inferior ao obtido por F AAS e semelhantes ao ICP OES (HAMMER, 2008; LI et al., 2013; NELSON et al., 2015).

A literatura reporta diversos estudos mostrando a aplicação da técnica de MIP OES em diversos tipos de amostras para determinação de metais (AMAIS et al., 2013; MATUSIEWICZ, ŚLACHCIŃSKI, 2016; NIEDZIELSKI et al., 2016; OZBEK, AKMAN, 2016; ROSENKRANZ, BETTMER, 2000; SUNGUR, GÜLMEZ, 2015). Entretanto, para

amostras de cerâmicas não foi encontrada aplicações dessa técnica, o que mostra a necessidade de estudos devido à falta de informações.

Assim como as cerâmicas, também é encontrado um elevado teor de silicatos na composição química de amostras geológicas (solos, sedimento, entre outros), o que caracteriza uma matriz complexa e que requer um eficiente preparo de amostras. Para esse tipo de amostra (geológica), NIEDZIELSKI et al. (2015) desenvolveram um método para determinação de 23 elementos por MIP OES, o qual foi validado através do uso de materiais de referência certificado (CRM), comparação entre métodos de preparo de amostra e pelo uso de outras técnicas instrumentais, como o F AAS e fluorescência de raio-x (XRF). Segundo os autores, o MIP OES apresentou vantagens sobre as demais técnicas, tais como menores LDs e possibilidade de detecção multielementar, além de obter resultados precisos e exatos, credenciando-se como uma excelente ferramenta para o controle de metais em amostras geológicas (NIEDZIELSKI et al., 2015).

2.8.3. Espectrometria de emissão óptica em plasma induzido por laser

É crescente a busca por técnicas que utilizem amostragem direta de sólidos, permitindo análises mais rápidas e simples quando comparada com técnicas convencionais que exigem que amostras estejam em estado líquido para sua análise, possibilitando assim um aumento na frequência analítica, ou seja, diminui-se o tempo associado ao procedimento analítico como um todo. Além disso, o uso da técnica de amostragem direta de sólidos minimiza as etapas sucessivas de tratamentos das amostras, as quais na maioria das vezes, necessitam ser decompostas a partir de uma mineralização ácida. Com isso, o risco de contaminação por reagentes, tempo gasto e uma possível perda de analito durante a decomposição da amostra, são consideravelmente diminuídos. (NOMURA, SILVA, OLIVEIRA, 2008; RESANO, VANHAECKE, LOOS-VOLLEBREGT, 2008).

A literatura reporta estudos com uso de várias técnicas com amostragem direta de sólidos para a determinação de metais, tais como: espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com amostragem sólida (SS-GF AAS); espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS); espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com vaporização eletrotérmica (ETV-ICP OES); análise instrumental por ativação

neutrônica (INNA); fluorescência de raios X (XRF); e entre outras (GREENBERG, BODE, FERNANDES, 2011; MASQUELIN et al., 2013; PADILLA, VAN ESPEN, TORRES, 2006; PAPADOPOULOU et al., 2006; RESANO, VANHAECKE, LOOS-VOLLEBREGT, 2008; VANHAECKE, RESANO, MOENS, 2002). Além dessas, a técnica de LIBS, que baseia-se em um laser para atomização e excitação dos analitos, também se mostra eficiente para a determinação de metais em diversos tipos de amostras (PASQUINI et al., 2007).

O surgimento da técnica de LIBS pode ser atribuído aos pesquisadores Brech e Cross em 1962, os quais foram os responsáveis pelo primeiro experimento utilizando um laser de rubi, que consistiu na produção de vapores na superfície de diferentes materiais, a fim de obter um espectro de emissão. Dois anos mais tarde, em 1964, Runge e demais pesquisadores utilizaram um laser para ablação e como fonte de excitação atômica na superfície de uma amostra de aço, através da qual foi possível obter sinais de emissão para Cr e Ni (PASQUINI et al., 2007; RADZIEMSKI, 2002; RUNGE, MINCK, BRYAN, 1964; SANTOS Jr. et al., 2006).

Os primeiros instrumentos comercializados foram na década de 70, porém as vendas não tiveram êxito devido ao elevado custo e por necessitar de maiores estudos, visto que os instrumentos ainda não apresentavam um bom desempenho frente a outras técnicas para determinação de metais. Nos anos seguintes, pesquisadores continuaram aprimorando a técnica de LIBS, a qual ganhou maior destaque nos anos 90, com aplicações em diversos tipos de amostras (SANTOS Jr. et al., 2006).

A técnica de LIBS fundamenta-se na excitação de íons, átomos ou moléculas através de um pulso de laser focalizado sobre a amostra. A energia proveniente do laser é responsável pela ablação do material, ou seja, uma ruptura da superfície da amostra. Com isso, acontece um aquecimento seguido da vaporização de uma pequena quantidade de amostra, o que gera um plasma por um curto período de tempo (micro segundos). Esse plasma possui elevadas temperaturas ($> 10.000\text{ }^{\circ}\text{C}$), o qual é responsável pelo processo de excitação eletrônica e a posterior emissão de energia eletromagnética a partir das espécies presentes na amostra, resultando em um espectro que possibilita análises qualitativas e quantitativas (FORTES et al., 2013; PASQUINI et al., 2007; SANTOS Jr. et al., 2006). A Figura 10 mostra um esquema do processo de ablação e formação do plasma, com destaque para a imagem de

microscopia da superfície de uma amostra sólida, após a incidência de alguns pulsos de laser.

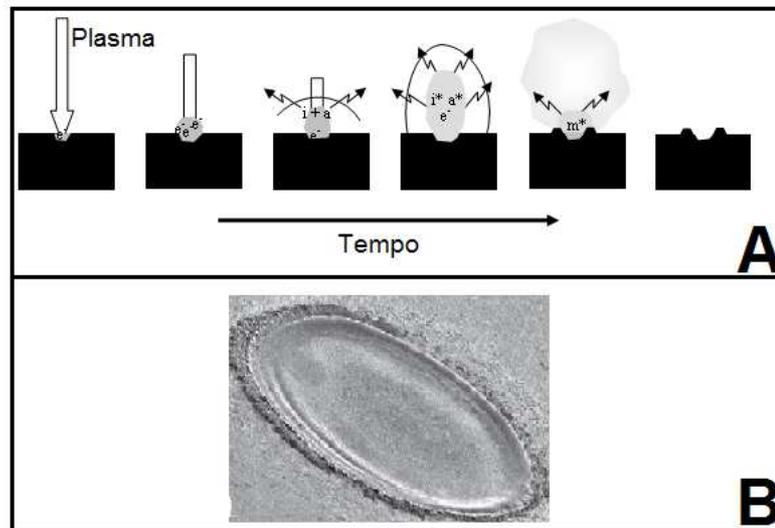


Figura 10 – (A) Processo de ablação e formação do plasma após a incidência do laser.

(B) Resultado de vários pulsos de laser em uma superfície de amostra sólida.

Fonte: PASQUINI et al., 2007.

A instrumentação utilizada na técnica de LIBS é constituída basicamente de um laser, lentes ópticas para focalização e coleta da radiação, seletor de comprimento de onda (espectrômetro), detector e computador (SANTOS Jr. et al., 2006). Um esquema desta técnica está apresentado na Figura 11.

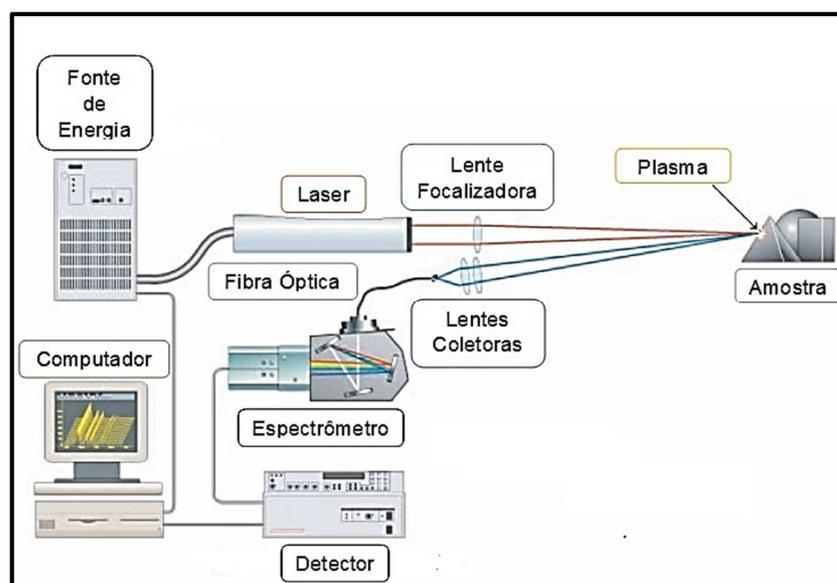


Figura 11 – Instrumentação para a técnica de LIBS.

Fonte: SANTOS Jr. et al., 2006.

O laser utilizado na técnica de LIBS possui elevada irradiância (na ordem de GW cm^{-2}) para pulsos com duração de nano segundos (ns). Os lasers são formados por um meio ativo, que pode ser um gás (CO_2 , N_2 , He/Ne ou um excímero – átomo de halogênio ligado a um átomo de gás nobre), líquido (solução de corantes orgânicos) ou sólido, que são os mais utilizados, com destaque para os de rubi (Al_2O_3 dopado com Cr^{3+}), Ti: Safira (Al_2O_3 dopado com Ti^{3+}), Nd:YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_3$ dopado com Nd^{3+}), entre outros. Uma fonte de energia externa é utilizada para excitação e posterior relaxação dos elétrons que compõem esse meio ativo, resultando na emissão de radiação eletromagnética (BAGNATO, 2008; FORTES et al., 2013; PASQUINI et al., 2007).

Através do uso de lentes, o laser é então focalizado e chega até a amostra, onde ocorre a ablação e a posterior emissão de energia proveniente dos analitos presentes na amostra. As lentes e/ou fibras ópticas coletam a radiação emitida e a conduzem para a fenda de entrada do seletor de comprimento de onda, que opera na região do UV/Vis. Esse seletor pode ser um monocromador ou policromador do tipo *echelle*, o qual contém uma elevada resolução e ampla faixa de comprimento de onda. Em seguida, o detector tem a função de converter os sinais em um espectro de emissão, a qual é acessado através de computador (PASQUINI et al., 2007; SANTOS Jr. et al., 2006).

O LIBS possui vantagens frente a outras técnicas, pois realiza determinações multielementares e pode ser aplicado para amostras sólidas, líquidas e gasosas, dispensando parcial ou totalmente a etapa de preparo das amostras. Além disso, possui caráter semi destrutiva, pois conforme visualizado na Figura 10 B, o resultado do pulso de laser é uma pequena cratera (diâmetro amostrado na ordem de μm e quantidade de massa na ordem μg) na superfície da amostra, o que se torna ideal para análises de materiais raros (obras de arte, joias e entre outros). Também se caracteriza por ser uma técnica simples, rápida, de baixo custo instrumental e com possibilidade de miniaturização e portabilidade, que se torna ideal para análises *in situ* (PASQUINI et al., 2007; SANTOS Jr. et al., 2006).

Alguns pontos negativos são comuns em técnicas de análise de sólidos, tais como: a imprecisão nos resultados analíticos devido à falta de homogeneidade, pois esse tipo de técnica exige pequenas quantidades de amostras; obtenção de elevados limites de detecção, quando comparada com outras técnicas convencionais; bem como o surgimento de alguns inconvenientes no momento da calibração instrumental,

visto que pode tornar-se complexa dependendo da natureza da amostra (BELARRA, RESANA, MOENS, 2002; NOMURA, SILVA, OLIVEIRA, 2008; SANTOS Jr. et al., 2006).

Segundo a literatura, a técnica de LIBS pode ser aplicada para vários tipos de amostras, tais como arqueológicas, ambientais, alimentos, biológicas, farmacêuticas, forenses, metalúrgicas, entre outras (FORTES et al., 2013; GALBÁCS, 2015; MICHEL, 2010).

Para amostras de cerâmica, a literatura reporta inúmeros trabalhos envolvendo a aplicação de técnica de LIBS em estudos arqueológicos. Através da determinação da composição química das peças cerâmicas, é possível obter informações sobre o tipo de material utilizado como matéria prima, o local de origem de fabricação, as técnicas disponíveis para processamento e qual o tipo de pigmento utilizado para pinturas decorativas, o que tornam-se importantes indicativos sobre a cultura, tecnologia e atividades comerciais utilizadas pelos povos antigos. Além disso, também é possível prever a autenticidade da peça através de uma avaliação cronológica, o que evita possíveis fraudes na história arqueológica (ANGLOS, 2001; ANZANO et al., 2009; BLAGOEV et al., 2013; GIAKOUMAKI, MELESSANAKI, ANGLOS, 2007; LEGNAIOLI et al., 2013; LÓPEZ et al., 2005a; LÓPEZ et al. 2005b; MELESSANAKI et al., 2002; OSTICIOLI et al., 2012; OZTOPRAK, SINMAZ, TÜLEK, 2016; RAMIL, LÓPEZ, YÁÑES, 2008; SPIZZICHINO, FANTONI, 2014).

Em um estudo realizado por LÓPEZ et al. (2006), diferentes amostras de cerâmica arqueológica foram classificadas quanto a sua origem através de ferramentas estatísticas. Os autores levaram em consideração o espectro obtido por LIBS de 25 amostras e as classificaram em cerâmica proveniente da África, Gália e Hispânia (LÓPEZ et al., 2006). SINMAZ et al. (2014) também desenvolveram um estudo semelhante, no qual foram utilizadas amostras oriundas de pesquisas arqueológicas realizadas na Turquia. A técnica de LIBS foi combinada com a quimiometria para a classificação das amostras, que ocorreu em três grupos de acordo com a argila utilizada para a fabricação das peças (SINMAZ et al., 2014).

A literatura descreve diversos estudos de caracterização de amostras cerâmicas através da técnica de LIBS. Isso torna-se fundamental para garantir a qualidade do produto final, uma vez que atualmente a cerâmica está presente em diversos setores industriais (AHMAD, AL-ESHAikh, KADACHI, 2015; COWPE et al., 2011; ČTVRTNÍČKOVÁ et al., 2009a; ČTVRTNÍČKOVÁ et al., 2009b; KUZUYA,

MURAKAMI, MARUYAMA, 2003; LIU, BAUDELET, RICHARDSON, 2010; MCMILLAN et al., 2007; PEDARNIG et al., 2008). Além disso, outra aplicação muito interessante é em pigmentos presentes na superfície decorada de peças cerâmicas, podendo assim identificar a composição química de cada coloração (CLARK, 2002; LAZIC et al., 2003; SADEK et al., 2012).

2.9. Quimiometria

Diante de uma gama de resultados referentes a um grande número de amostras, é necessário o emprego de métodos capazes de processar todos esses dados e extrair ao máximo as informações relevantes. Isso é possível através do uso de quimiometria, o qual trata-se de uma ciência que utiliza ferramentas matemáticas e estatísticas para processar dados de natureza química (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2006; FERREIRA et al., 1999; FERREIRA, 2015; HIBBERT et al., 2009).

De uma forma geral, a quimiometria pode ser dividida em quatro principais segmentos: calibração multivariada, análise exploratória de dados, classificação de amostras e para planejamento e otimização de experimentos (PEREIRA FILHO, 2015; VALDERRAMA et al., 2016; WOLD, SJÖSTRÖM, 1998). Essas aplicações vem sendo explorada em diversos trabalhos, mostrando o crescimento da quimiometria devido a sua capacidade de tratamento e interpretação de resultados (FERREIRA et al., 2007b; HOPKE, 2003; LAVINE, WORKMAN, 2013; KOWALKOWSKI et al., 2006).

A seguir, será abordado de forma detalhada apenas os segmentos utilizados no presente estudo.

2.9.1. Planejamento e otimização de experimentos

Para o desenvolvimento ou o aperfeiçoamento de um método é necessário o emprego de ensaios experimentais, a fim de avaliar os efeitos que as variáveis em estudo apresentam sobre as respostas analíticas. Sendo assim, diminuir o número de ensaios e garantir a precisão nos resultados se torna cada vez mais interessante, uma vez que assim é possível minimizar o tempo, os resíduos gerados e custo do experimento (RODRIGUES, LEMMA, 2014).

A forma mais usual para otimizações é através do estudo de uma variável por vez, a qual consiste na avaliação de apenas uma condição enquanto as demais permanecem fixas. Contudo, esse não é o melhor método a ser empregado, pois não é possível explorar toda a região espacial, não havendo possibilidade de detectar qualquer efeito de interação entre as variáveis estudadas. Outro método que também pode ser empregado é através de uma matriz, que considera todas as combinações possíveis entre variáveis, possuindo a vantagem de explorar todo o espaço experimental, mas isso necessita de um grande número de ensaios (RODRIGUES, LEMMA, 2014).

O uso de planejamento fatorial em otimização multivariada possui vantagens frente aos estudos univariados e de matriz, visto que é possível avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis e explorar todo o espaço experimental, a partir de uma quantidade reduzida de experimentos (CUNICO et al., 2008; PERALTA-ZAMORA, MORAIS, NAGATA, 2005; PEREIRA FILHO, 2015).

Em um planejamento fatorial, o principal objetivo é avaliar o efeito que os fatores causam sobre as respostas. Para um melhor entendimento, é importante conhecer o significado de fator, o qual trata-se das variáveis independentes e que podem ser controlados em um processo (temperatura, tempo, pH, concentração, entre outros). Já o termo respostas trata-se das variáveis dependentes, ou seja, aquelas que são obtidas experimentalmente (BREITKREITZ, SOUZA, POPPI, 2014; LUNDSTEDT et al., 1998).

Para realizar um planejamento fatorial completo, é necessário realizar todas as combinações experimentais possíveis entre os níveis dos fatores em estudo. O número de ensaios é o resultado de uma exponencial N^k , sendo que N significa os níveis de estudo e k é o número de fatores. Sendo assim, a forma mais simples é considerar 2 níveis de trabalho (2^k), o que resultaria, por exemplo, em 4, 8 e 16 ensaios para 2, 3 e 4 fatores, respectivamente. Entretanto, uma grande quantidade de ensaios são requeridos para um fator superior a 5, o que pode se tornar inviável devido ao elevado dispêndio de tempo. Para isso, é recomendado o uso de planejamentos fatoriais incompletos ou fracionados, para o qual é utilizado um fatorial 2^{k-b} para definir o número de ensaios experimentais, sendo que b representa o tamanho da fração (PEREIRA FILHO, 2015; RODRIGUES, LEMMA, 2014; TEÓFILO, FERREIRA, 2006).

Os ensaios de um planejamento fatorial são organizados em um matriz, com os níveis experimentais codificados como -1 e +1, a fim de manter os valores em uma

mesma ordem de grandeza. Esses ensaios devem ser realizados de forma aleatória, evitando distorções estatísticas dos resultados (NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2001; PEREIRA FILHO, 2015).

Uma forma interessante de apresentar a relação entre as variáveis e as respostas é através de um gráfico de superfície, o qual fornece informações sobre o comportamento do sistema mediante a faixa experimental estabelecida pelas variáveis. Através desse processo de otimização, é possível definir as melhores condições de trabalho (RODRIGUES, LEMMA, 2014; TEÓFILO, FERREIRA, 2006).

A metodologia de superfície de resposta baseia-se no uso de planejamento fatorial, como por exemplo, nos modelos de Box-Behnken, Doehlert e composto central (BEZERRA et al., 2008; FERREIRA et al., 2007a; RODRIGUES, LEMMA, 2014). A seguir será abordado apenas o modelo composto central, o qual foi utilizado no presente estudo.

2.9.1.1. Composto central

O modelo composto central é um tipo de planejamento muito utilizado para otimizações experimentais, pois é requerido um número reduzido de ensaios quando comparado com os planejamentos fatoriais completos. Neste modelo, podem ser adicionados os pontos axiais na região experimental, o que caracteriza como sendo um planejamento ou delineamento composto central rotacional (DCCR) (BEZERRA et al., 2008; RODRIGUES, LEMMA, 2014). A Figura 12 mostra uma comparação entre o número de ensaios para um planejamento fatorial completo e um DCCR.

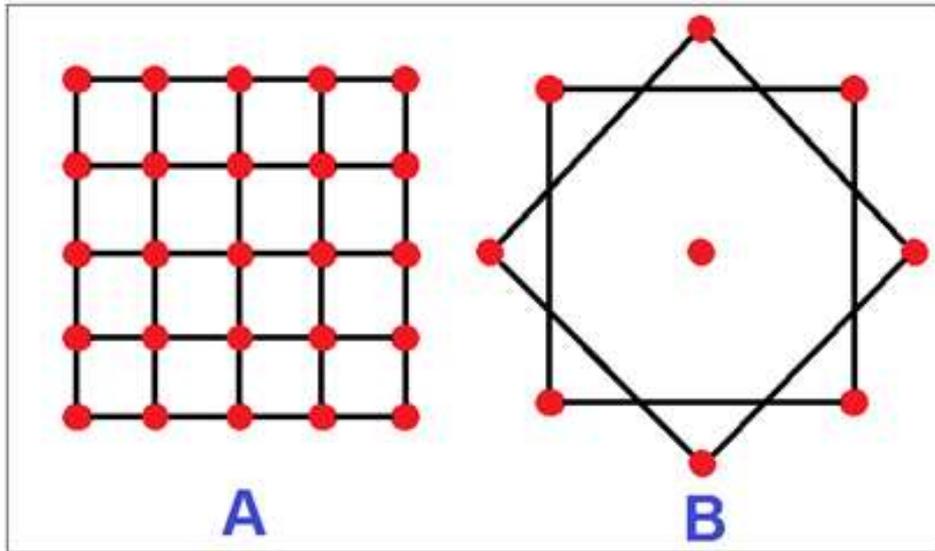


Figura 12 – Planejamento fatorial para dois fatores e cinco níveis experimentais: (A) completo, que totaliza 25 ensaios e (B) DCCR, que totaliza 9 ensaios.

Fonte: RODRIGUES, LEMMA, 2014.

O número de ensaios para um DCCR é definido a partir de $2^k + 2k + C$, sendo que C é o número de replicatas do ponto central e k representa a quantidade de fatores a serem estudados (BEZERRA et al., 2008).

Considerando a região experimental, o termo 2^k representa os pontos cúbicos, sendo codificadas com valores -1 e $+1$. O segundo termo da equação ($2k$) refere-se aos pontos axiais, possuindo codificação de $-\alpha$ e $+\alpha$ (com α igual a $2^{k/4}$). Somando o ponto central, que é codificado como 0 , é possível concluir que o DCCR contém 5 níveis experimentais, o que torna-se vantajoso frente aos demais modelos de planejamento, pois é possível explorar uma grande região (RODRIGUES, LEMMA, 2014).

De acordo com a Figura 12, através do DCCR foi gerado 9 ensaios experimentais considerando dois fatores e cinco níveis de trabalho. Essa quantidade de ensaios pode ser aumentada, pois geralmente são realizados mais de um ensaio do ponto central, visto que isso evidencia a qualidade da repetitividade do método (RODRIGUES, LEMMA, 2014).

2.9.2. Análise exploratória de dados

Através de uma análise química, pode-se obter um grande número de informações sobre um grupo de amostras, principalmente quando se utiliza técnicas analíticas que geram espectros como resultado, em que as variáveis são representadas pelos comprimentos de onda. Essas amostras podem ser semelhantes ou diferentes entre si, o que possibilita serem agrupadas e classificadas. Essa avaliação é realizada através de ferramentas quimiométricas e são denominadas reconhecimento de padrão, que está dividida em dois métodos: supervisionado e não-supervisionado (FERREIRA, 2015).

A análise exploratória de dados se enquadra nos métodos não-supervisionado de reconhecimento de padrão, visto que para esse tratamento não há um conhecimento prévio sobre as classes de amostras. Para esse modelo, são utilizados a Análise de Componente Principal (PCA) e Análise de Agrupamento por Método Hierárquico (HCA), os quais são capazes de agrupar as amostras com base apenas nos dados experimentais (FERREIRA, 2015; MOITA NETO, MOITA, 1998).

O modelo HCA indica a similaridade entre as amostras, o qual é avaliada através de um gráfico denominado dendrograma (CORREIA, FERREIRA, 2007; MOITA NETO, MOITA, 1998). A Figura 13 mostra um exemplo de dendrograma.

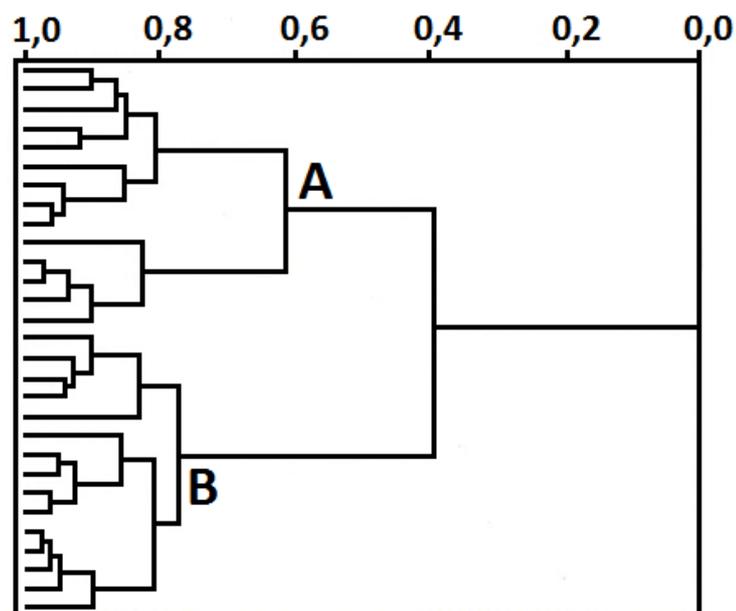


Figura 13 – Exemplo de dendrograma obtido em HCA.

Fonte: FERREIRA, 2015.

A interpretação de um dendrograma é baseada na distância entre os pontos, pois quanto menor for essa distância, maior será a similaridade entre as amostras. No exemplo apresentado na Figura 13, é possível observar a formação de dois grupos de amostras (A e B), sendo que o A apresenta-se mais espalhado e B de forma mais compacta. A escala de um dendrograma varia de zero a um, sendo que amostras agrupadas próximo ao valor máximo representa maior similaridade, enquanto que próximo ao zero caracteriza amostras dissimilares (FERREIRA, 2015; PANERO et al., 2009).

Outro método não-supervisionado de reconhecimento de padrão é o PCA, o qual também evidencia a similaridade entre amostras, além da identificação de amostras anômalas. Para isso, as variáveis originais, referentes ao conjunto de dados das amostras, são combinadas linearmente para a formação de um novo sistema de eixos, denominadas componentes principais (PC). Essas PCs são ortogonais entre si e explicam a variância dos dados em ordem decrescente, ou seja, a PC 1 detém de mais informações estatísticas do que a PC 2, que por sua vez possui mais informações que a PC 3 e assim por diante (FERREIRA, 2015; LAVINE, 2006; MOITA NETO, MOITA, 1998; SABIN, FERRÃO, FURTADO, 2004; VALDERRAMA et al., 2016).

A Figura 14 mostra um conjunto de amostras em um espaço bidimensional, com a indicação da direção das PCs necessárias para explicar a variação dos dados.

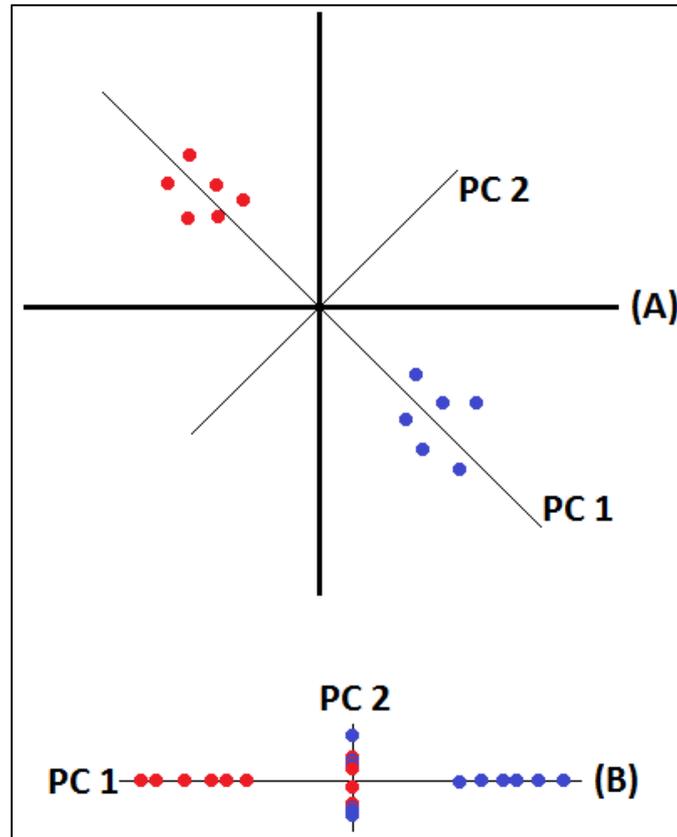


Figura 14 – (A) representação gráfica das amostras em um espaço bidimensional, com a indicação da direção das PCs. (B) representação gráfica das amostras projetadas em PC1 e PC2.

Fonte: FERREIRA, 2015.

De acordo com o exemplo apresentado na Figura 14, é possível afirmar que a dimensionalidade intrínseca é igual a dois, pois foram necessárias duas PCs para explicar a variância existente entre as amostras. Com base apenas na PC 1, observa-se uma separação evidente das amostras em dois grupos, enquanto que isso não fica muito claro na PC 2 (FERREIRA, 2015).

Em uma PCA, a matriz original dos dados experimentais (X) é decomposta em um produto entre duas outras matrizes, uma denominada *scores* (T), que expressa a relação entre as amostras, e a outra denominada *loadings* (P), que indica a relação entre as variáveis e o peso em que cada uma delas tem sobre a formação das PCs (FERREIRA, 2015; LYRA et al., 2010; VALDERRAMA et al., 2016). A expressão matemática para essa análise está apresentada na Equação 5:

$$X = TP^t + E \quad (5)$$

O símbolo t sobrescrito é o operador de transposição de matriz, enquanto que o E representa o erro, ou seja, aquilo que as PCs não conseguem explicar.

Os *scores* e *loadings* podem ser interpretados graficamente, o que evidencia a disposição das amostras no espaço e a participação das variáveis na identificação de possíveis agrupamentos (MOITA NETO, MOITA, 1998; VALDERRAMA et al., 2016).

2.9.3. Classificação de amostras

A classificação de amostras, através de ferramentas quimiométricas, trata-se de um método supervisionado de reconhecimento de padrão, o qual necessita de informações sobre classes pré-estabelecidas de amostras para construir modelos de classificação. Os modelos mais utilizados para essa finalidade são: k-ésimo vizinho mais próximo (k-NN, do inglês *Kth Nearest Neighbor*), modelagem flexível e independente por analogia de classe (SIMCA, do inglês *Soft Independent Modeling of Class Analogy*), análise discriminante linear (LDA, do inglês *Linear Discriminant Analysis*), máquina de vetor de suporte (SVM, do inglês *Support Vector Machines*) e análise discriminante pelos mínimos quadrados parciais (PLS-DA, do inglês *Partial Least Squares – Discriminant Analysis*) (FERREIRA, 2015).

A seguir será dado um enfoque somente para os modelos LDA e SIMCA, visto que esses foram aplicados no presente estudo.

2.9.3.1. Análise discriminante linear

O modelo LDA é considerado paramétrico ou probabilístico, ou seja, leva em consideração a distribuição de probabilidade de cada classe das amostras, para que o plano possa ser particionado em regiões distintas para classificação. Nesse modelo, são utilizados algoritmos matemáticos que visam maximizar a variância entre as classes, enquanto que dentro de cada classe há uma minimização dessa variância (BERRUETA, ALONSO-SALCES, HÉBERGER, 2007; HUANG, GUAN, 2015; FERREIRA, 2015).

Em LDA, as amostras são necessariamente classificadas em alguma classe, mesmo que de forma errônea, diferenciando-se de outros modelos de classificação que podem identificar amostras que não se encaixam em nenhuma classe (FERREIRA, 2015). A Figura 15 mostra um exemplo de aplicação de modelo LDA, no

qual observa-se a separação de amostras em duas classes através de uma projeção linear.

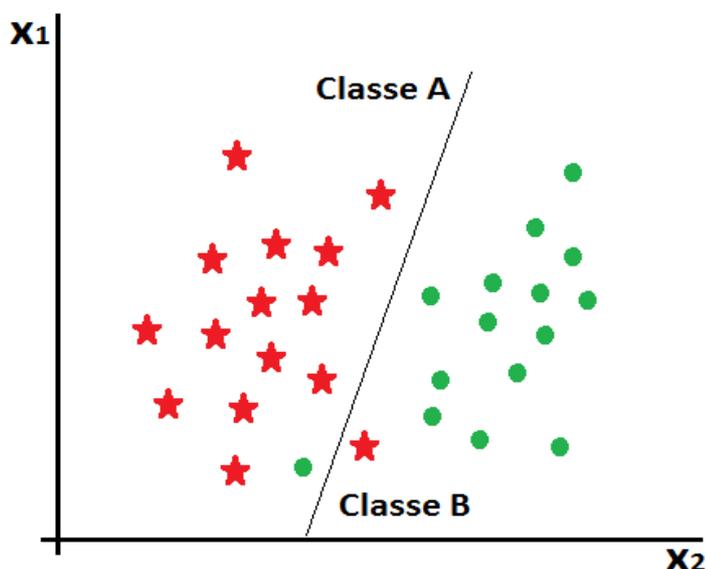


Figura 15 – Modelo LDA com separação em duas regiões distintas.

Fonte: FERREIRA, 2015.

Após a construção de um modelo LDA, que servirá como uma calibração, é possível realizar aplicações de amostras desconhecidas e classificá-las nas suas respectivas classes. Entretanto, esse modelo apresenta limitações para realizar uma separação eficaz em um grande número de classes (FERREIRA, 2015).

2.9.3.2. Modelagem flexível e independente por analogia de classe

O modelo SIMCA é muito utilizado para classificação de amostras e, assim como o LDA, também é considerado paramétrico. Esse modelo baseia-se em PCA para definição de cada classe de amostra, o que serve como calibração ou conjunto de treinamento. Com isso, cada classe passa a ter um espaço limitado de acordo com a quantidade de PC utilizadas na sua descrição (BRUNS, FAIGLE, 1985; DASZYKOWSKI et al., 2007; FERREIRA, 2015; FORINA et al., 2008; NASCIMENTO et al., 2010). A Figura 16 mostra um exemplo de modelo SIMCA com divisão em duas classes.

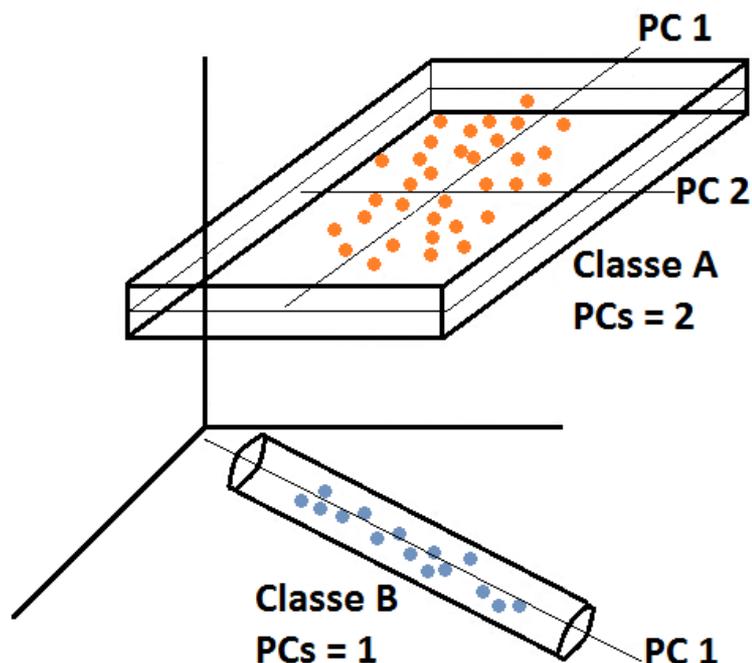


Figura 16 – Exemplo de modelo SIMCA com distinção de duas classes, as quais são delimitadas a partir do número de PCs.

Fonte: FERREIRA, 2015.

A análise de uma amostra desconhecida é baseada na sua projeção em cada classe, a fim de definir a classificação. Se as classes não estiverem bem separadas, poderá ocorrer uma múltipla classificação da amostra, ou seja, pode pertencer a mais de uma classe. Entretanto, o contrário também pode ocorrer, em que a amostra não se classifica em nenhuma das classes estabelecidas, caracterizando-se como anômala (BRUNS, FAIGLE, 1985; FERREIRA, 2015). Isso torna-se vantajoso, pois a identificação de amostras anômalas pode evidenciar a ocorrência de algum erro nas medidas experimentais ou devido a mudança de alguma propriedade da amostra durante seu preparo, armazenamento ou transporte. Se essas possibilidades forem descartadas, é possível afirmar a identificação de uma amostra totalmente distinta e que não faz parte de nenhuma classe inclusa no conjunto de treinamento (NASCIMENTO et al., 2010).

3. Objetivos

3.1. Objetivos gerais

Desenvolvimento e comparação de métodos para o preparo de amostras de louças cerâmicas, para determinações qualitativas e quantitativas de metais por técnicas de espectrometria atômica. Devido ao grande número de resultados obtidos, essa tese foi dividida em quatro partes experimentais.

3.2. Objetivos específicos

I. Desenvolver e validar um método de preparo de amostras via decomposição ácida com HNO_3 e HF em banho ultrassônico para o preparo das amostras;

II. Aplicar o método de decomposição ácida para determinação de Cu, Fe, Mg e Zn por F AAS e para Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti e Zn em amostras de louças cerâmicas por MIP OES;

III. Desenvolver um método para o preparo de amostras para amostragem de suspensão através do uso de quimiometria;

IV. Aplicar e comparar os métodos baseados na amostragem de suspensão e decomposição ácida em banho ultrassônico para determinação de Cd, Cr e Pb em amostras de louças cerâmicas por GF AAS;

V. Aplicar um método oficial de lixiviação em amostras de louças cerâmicas para posterior determinação de Cd, Cr e Pb por GF AAS;

VI. Realizar uma análise qualitativa elementar da parte interna (massa) e externa (superfície contendo tintas de decoração) de amostras de louças cerâmicas através da técnica de LIBS;

VII. Relacionar os resultados obtidos na análise qualitativa por LIBS e quantitativa por MIP OES;

VIII. Utilizar resultados obtidos por LIBS da parte interna de amostras de louças cerâmicas para classificação em nacional ou importada através de quimiometria.

Parte Experimental 1:

Decomposição ácida assistida por ultrassom para a determinação de Cu, Fe, Mg e Zn em louças cerâmicas por F AAS.

4. Materiais e métodos

4.1. Instrumentação

Para as determinações dos elementos Cu, Fe, Mg e Zn foi utilizado um F AAS da Perkin Elmer, modelo AAnalyst 200 (Shelton, EUA), equipado com uma lâmpada de cátodo oco para cada analito (Perkin Elmer, Shelton, EUA) e uma lâmpada de arco de deutério como corretor de sinal de fundo. A chama foi composta de uma mistura de ar (gás oxidante) e acetileno (gás combustível) (Linde, Brasil). As condições operacionais estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições operacionais para determinação de Cu, Fe, Mg e Zn por F AAS.

Parâmetros	Cu	Fe	Mg	Zn
Comprimento de onda (nm)	324,75	248,33	285,21	213,86
Fenda espectral (nm)	2,7	1,8	2,7	2,7
Corrente da lâmpada (mA)	15	30	6	15
Vazão de ar (L min ⁻¹)	10	10	10	10
Vazão de acetileno (L min ⁻¹)	2,5	2,5	2,5	2,5

As amostras foram cominuídas em um moinho de bolas, modelo MM 400 (Retsch, Alemanha), com frascos de moagem fabricados com carbeto de tungstênio e, posteriormente, foram peneiradas em diferentes granulometrias em um agitador de peneiras (A Bronzinox, Brasil). As amostras foram pesadas em uma balança analítica Ohaus Adventurer, modelo Ar 2140 (Pine Brook, EUA), com uma resolução de 0,1 mg e capacidade máxima de 210 g. Essa instrumentação para moagem, peneiramento e pesagem foi utilizada nos estudos da parte experimental 1, 2 e 3.

No preparo das amostras por decomposição ácida, foi utilizado um banho ultrassônico, modelo Elmasonic S 40 H (Elma, Alemanha), com potência de 560 W e frequência de 37 kHz, além de um bloco digestor, modelo MA 850 (Marconi, Brasil), para uso de tubos com até 50 mm de diâmetro.

4.2. Reagentes e materiais

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções empregadas foram preparadas com água desionizada, obtida a partir de um sistema de destilação em vidro, modelo MA078/5 (Marconi, Brasil) e, posteriormente, eluída em um desionizador modelo CS1800 Evolution (Permuton, Brasil). As soluções de calibração para os analitos foram preparadas em meio ácido, idêntico ao utilizado no preparo das amostras, a partir da diluição de uma solução estoque contendo 1.000 mg L^{-1} (Merck, Alemanha) em água desionizada.

Para o preparo das amostras, foi utilizado ácido nítrico, HNO_3 65 % m/m (Vetec, Brasil), bidestilado abaixo do seu ponto de ebulição em um destilador de quartzo MA-075 (Marconi, Brasil). Nessa etapa, também foi utilizado ácido fluorídrico 40 % m/m, HF (Vetec, Brasil) e ácido bórico, H_3BO_3 99,5 % m/m (Sigma-Aldrich, EUA). Para a determinação de Mg por F AAS, foi utilizada uma solução de Schinkel composta por CsCl 1 % m/v e LaCl_3 10 % m/v (Fluka, Alemanha), como supressor de ionização e formação de óxidos, respectivamente.

Os materiais utilizados para o preparo das soluções, padrões e decomposição das amostras foram lavados com água e detergente e, após secarem a temperatura ambiente, foram imersos em uma solução de HNO_3 10 % v/v por 48 h. Esse procedimento foi adotado para todos os procedimentos experimentais dessa Tese.

4.3. Amostras e métodos de preparo

Para o desenvolvimento do método de decomposição ácida assistida por ultrassom e verificação das concentrações dos analitos, foram utilizadas oito amostras de louças cerâmicas de modelos diferentes e comercializadas na cidade de Pelotas/RS, sendo seis de fabricação importada e duas nacionais. Essas amostras foram denominadas como: IMP 1 a 6 e NAC 1 a 2, as quais tratam-se de canecas e xícaras. Os detalhes dessas amostras, como fotos e descrições de cores, estão apresentados no Apêndice A.

Todas as amostras passaram por um tratamento preliminar, em que foram lavadas com água desionizada e secas a temperatura ambiente para, posteriormente, serem fragmentadas e transformadas em pó utilizando-se, para tanto, o moinho de bolas por um tempo de 5 minutos com uma frequência de vibração de 15 Hz. Em cada

frasco de moagem foi adicionado duas bolas e aproximadamente 1,0 g de amostra, a fim de garantir um grande impacto friccional e obter uma eficiente moagem. Em seguida, as amostras foram peneiradas em um sistema de agitação por 20 minutos com uma frequência de 5 Hz, para obtenção de partículas com granulometrias que variaram de > 150 (100 mesh) a $< 25 \mu\text{m}$ (500 mesh). As condições de tempo e frequência, para ambos os equipamentos citados, foram previamente otimizadas, a fim de obter a maior quantidade possível de amostra na menor granulometria.

O método de preparo de amostras proposto, que trata-se da decomposição ácida por ultrassom, foi definido após a otimização de suas variáveis de forma univariada. As primeiras variáveis avaliadas foram a quantidade de amostra e tamanho de partícula, que consistiu em utilizar três diferentes massas de amostras (25, 100 e 250 mg) em três faixas granulométricas (< 25 , 25 – 53 e 53 – 150 μm). Em um outro estudo de otimização, foi avaliada a concentração dos ácidos HNO_3 e HF utilizados para o preparo das amostras. Para isso, foram realizados 9 ensaios, que correspondem a diferentes proporções dos ácidos, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Proporções de HNO_3 e de HF empregadas na decomposição ácida.

Ensaio	HNO_3 (mL)	HNO_3 (% m/v)	HF (mL)	HF (% m/v)
1			0,5	1,0
2	0,5	1,6	1,0	2,0
3			2,0	4,0
4			0,5	1,0
5	1,0	3,2	1,0	2,0
6			2,0	4,0
7			0,5	1,0
8	2,0	6,5	1,0	2,0
9			2,0	4,0

Com a finalidade de avaliar a exatidão dos resultados obtidos pelo método de decomposição ácida assistida por ultrassom, as amostras também foram preparadas por outros dois métodos de decomposição em meio ácido: um em sistema aberto e outro em sistema fechado.

4.3.1. Procedimento 1: Decomposição ácida assistida por ultrassom (US)

Para a decomposição, foram pesados aproximadamente 25 mg de amostra, com granulometria inferior a 25 μm , diretamente em frascos volumétricos de polipropileno (PP) e, posteriormente, fez-se a adição de uma mistura ácida contendo 0,5 mL de HNO_3 e 0,5 mL de HF. Subseqüentemente, as soluções foram colocadas em um banho ultrassônico a uma temperatura de 40 $^\circ\text{C}$ e sonificadas por 2 horas. Após esse período, as soluções resultantes mostraram-se totalmente límpidas. O volume final de 20,0 mL foi completado com uma solução de H_3BO_3 4,5 % m/v a fim de complexar o HF remanescente.

A quantidade necessária de H_3BO_3 foi calculada seguindo a estequiometria da reação, na qual para cada 1 mL de HF 40 % m/m, seriam necessários 8 mL da solução 4,5 % m/v de H_3BO_3 para a reação entre o HF e o H_3BO_3 . Entretanto, em todos os métodos de preparo utilizados neste trabalho, foi adicionado um excesso de H_3BO_3 , de modo a aumentar a velocidade de reação e formação do complexo HBF_4 . Esse excesso não apresenta prejuízo aos resultados das determinações, apenas garante que não haverá risco de danificar o sistema de introdução de amostra do espectrômetro.

4.3.2. Procedimento 2: Decomposição ácida em sistema aberto (SA)

Este método de decomposição ácida foi adaptado a partir do procedimento descrito por SANTOS et al. (2013). Sendo assim, foram pesados aproximadamente 100 mg de amostra, com granulometria inferior a 25 μm , diretamente em frascos de PTFE e, posteriormente, foi adicionada uma mistura ácida contendo 3,0 mL de HNO_3 e 1,0 mL de HF. Os frascos abertos foram encaminhados diretamente a um bloco digestor aquecido a uma temperatura de 150 $^\circ\text{C}$, no qual permaneceram até quase a completa vaporização dos ácidos. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, a solução foi transferida para frascos volumétricos de PP e o volume de 30,0 mL foi completado com uma solução de H_3BO_3 4,5 % m/v.

4.3.3. Procedimento 3: Decomposição ácida em sistema fechado (SF)

Para a decomposição ácida em sistema fechado, foi seguido o procedimento descrito no método 3052 da *Environmental Protection Agency* (EPA, 1996), com a substituição do forno micro-ondas pelo bloco digestor. Foram pesados aproximadamente 250 mg de amostra, com granulometria inferior a 25 μm , diretamente nos frascos confeccionados em PTFE. Em seguida, foi adicionada uma mistura ácida contendo 9,0 mL de HNO_3 e 3,0 mL de HF. Após, os frascos foram completamente fechados e encaminhados a um bloco digestor, no qual permaneceram por 3 horas a uma temperatura de 120 °C. Para garantir um total resfriamento, os frascos só foram abertos após permanecer em repouso por no mínimo 15 horas, a fim de evitar possíveis perdas e explosões. Em seguida, as soluções obtidas foram transferidas para frascos volumétricos de PP e o volume de 40,0 mL foi completado com uma solução de H_3BO_3 4,5% m/v.

Os frascos de PTFE utilizados nos procedimentos 2 e 3 está apresentado na Figura 17, os quais possuem volume máximo de 45,0 mL.

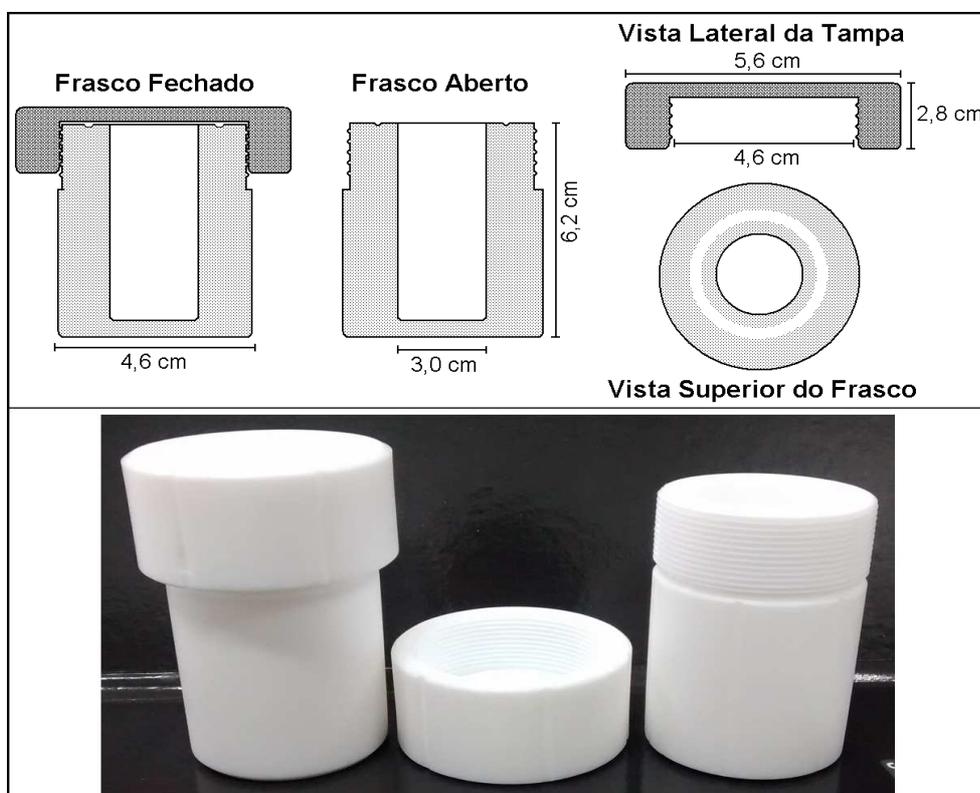


Figura 17 – Frascos de PTFE utilizados nos procedimentos 2 e 3 para a decomposição ácida das amostras.

5. Resultados e discussão

5.1. Avaliação de massa e granulometria de amostra

Para este estudo, uma amostra de louça cerâmica foi selecionada de forma aleatória e preparada seguindo o procedimento 1 (ver tópico 4.3.1). Três massas foram usadas para o preparo das amostras em três faixas granulométricas, conforme descrito anteriormente no tópico 4.3. Para todas essas soluções, o volume final foi completado a 20 mL. A Figura 18 apresenta os resultados que foram obtidos para este estudo, levando em consideração a concentração final de amostra (massa/volume). O sinal de absorvância para cada analito foi normalizado em função da massa da amostra introduzida no atomizador (Abs g^{-1}), a qual foi calculada através da velocidade de aspiração das soluções, que está apresentada na Tabela 9.

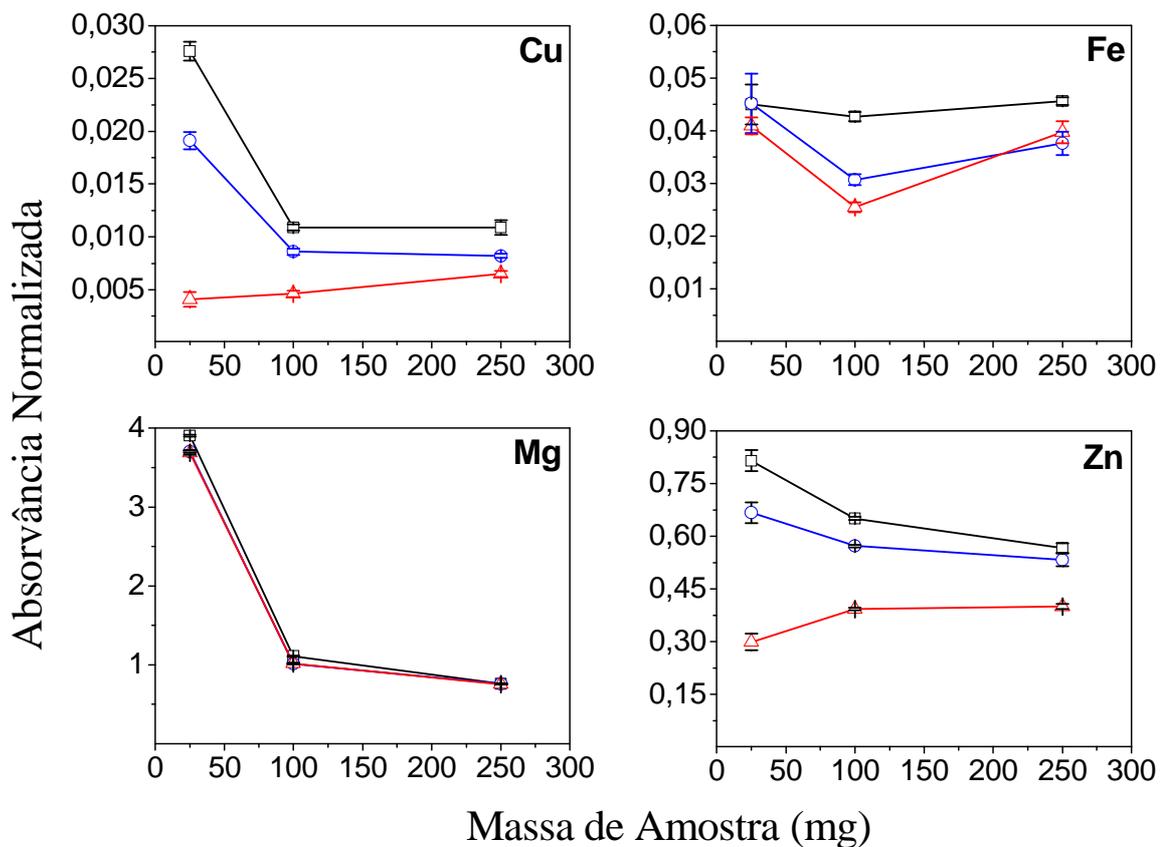


Figura 18 – Efeito da concentração de amostra no sinal de absorvância dos analitos Cu, Fe, Mg e Zn em soluções de granulometrias: (-□-) <math>< 25 \mu\text{m}</math>; (-○-) entre 25 a 53 μm e (-△-) entre 53 a 150 μm.

Tabela 9 – Velocidade de aspiração através de nebulização pneumática de diferentes soluções de trabalho.

Soluções	Velocidade de aspiração (mL min ⁻¹)
Água	8,0
Contendo 25 mg de amostra	7,4
Contendo 100 mg de amostra	6,8
Contendo 250 mg de amostra	4,0

A condição que apresentou uma melhor sensibilidade, dada pelos maiores valores de absorvância obtidos, foi aquela em que se empregou a menor massa de amostra (25 mg) e granulometria menor que 25 μm . Já para as soluções com maiores massas (100 e 250 mg), foi obtida uma menor relação do sinal de absorvância por grama de amostra, principalmente para os analitos Cu, Mg e Zn. Esse fato pode ser explicado pelo aumento da massa de amostra, causando um efeito no transporte por conta da viscosidade das soluções, o qual pode ser confirmado pelas velocidades de aspiração apresentadas na Tabela 9.

De acordo com os resultados obtidos, as soluções foram preparadas com amostras cujas partículas eram inferiores a 25 μm , uma vez que, assim, é possível aumentar a sensibilidade. Além disso, o menor tamanho de partícula foi adotado por contribuir de forma favorável para o procedimento de decomposição, bem como por garantir uma amostragem com maior homogeneidade.

5.2. Avaliação da concentração ácida para o preparo das amostras

Para o método de decomposição ácida assistida por ultrassom, foi realizada a variação do volume e, desse modo, a concentração de cada ácido empregado nas soluções finais, de acordo com as proporções apresentadas pela Tabela 8.

A Figura 19 apresenta os resultados obtidos deste estudo para definir a melhor condição da mistura ácida a ser empregada para decomposições de amostras de louças cerâmicas.

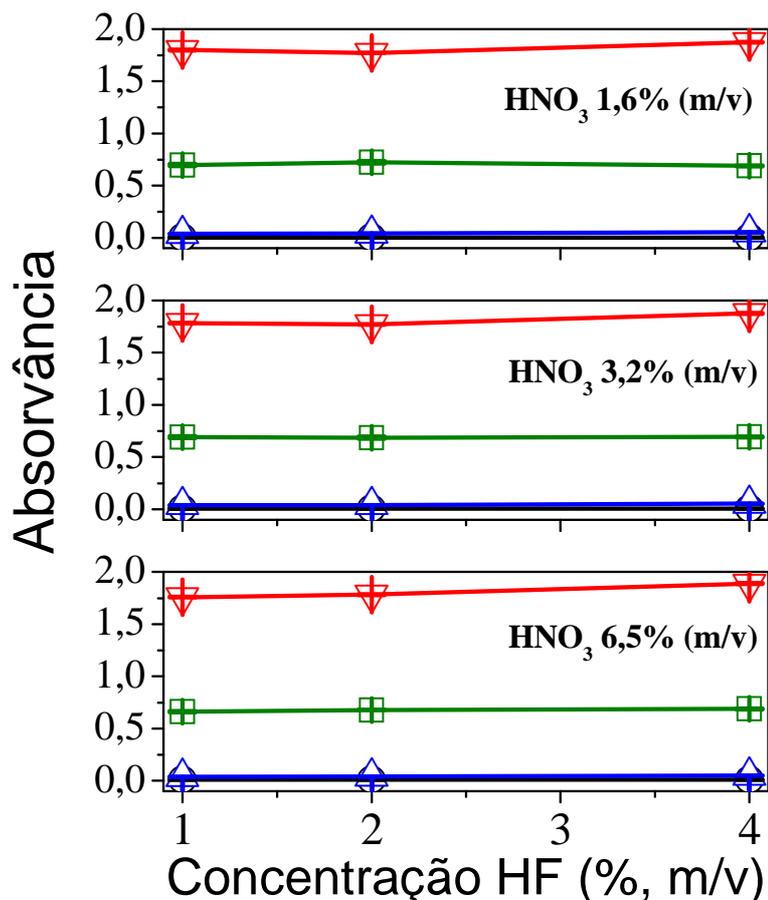


Figura 19 - Efeito da concentração de HF e de HNO₃ para o preparo de amostras de cerâmicas via decomposição ácida com ultrassom para a determinação de Cu (-▽-), Fe (-△-), Mg (-▽-) e Zn (-□-).

Verificou-se que não houve uma grande variação no sinal de absorvância na medida em que a composição ácida foi variada para a determinação de Cu, Fe, Mg e Zn. Dessa forma, para o preparo das amostras, foi adotada a menor concentração dos ácidos: 1,6 % m/v de HNO₃ e 1,0 % m/v de HF. É importante ressaltar que sem o uso do HF não há uma completa decomposição, pois as amostras de cerâmicas são ricas em silício, o que resultaria em um procedimento de extração.

Paralelamente, foi preparado um experimento sem a utilização do banho ultrassônico, no qual uma replicata da amostra foi deixada durante a noite a temperatura ambiente e na presença dos ácidos. Após pelo menos 12 h, não foi observada nenhuma alteração, tendo em vista que permaneceu uma quantidade de sólido no fundo do frasco, comprovando, assim, a ação do ultrassom para a completa decomposição das amostras de cerâmicas.

5.3. Avaliação da concentração de CsCl/LaCl₃ para a determinação de Mg

Para a determinação de Mg em cerâmica, foi avaliada a concentração a ser usada de CsCl e LaCl₃ (solução de Schinkel) em soluções ácidas após a decomposição assistida por ultrassom, com diferentes concentrações de HF. Os resultados obtidos deste estudo estão apresentados na Figura 20.

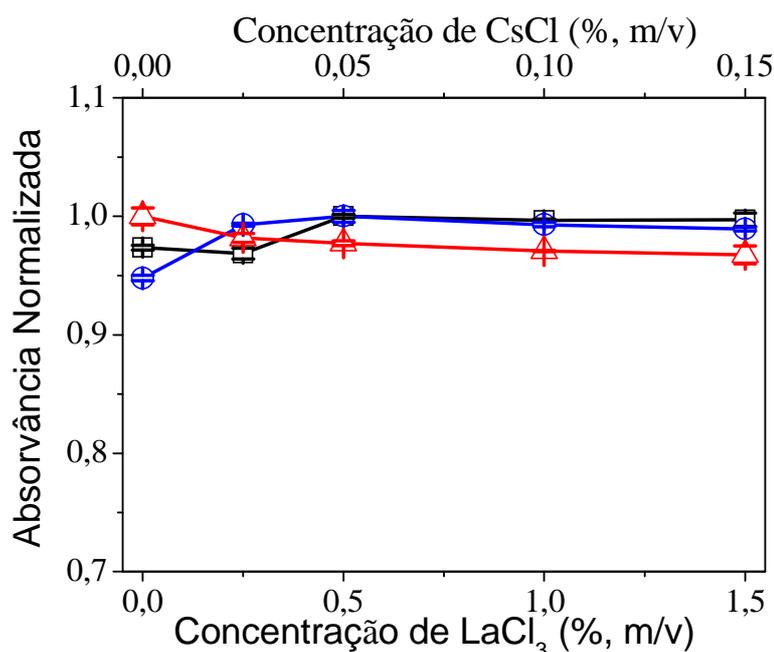


Figura 20 – Sinal de absorvância de Mg em função da concentração de CsCl e LaCl₃ em soluções de amostras de cerâmica em meio de ácido. Concentração de HNO₃: 1,6 % m/v. Concentração de HF: (-□-) 1,0; (-○-) 2,0 e (-△-) 4,0 % m/v.

Com base na Figura 20, é possível observar uma estabilização das intensidades dos sinais de absorvância a partir da concentração de 0,05 % m/v de CsCl e 0,5 % m/v de LaCl₃, mesmo variando a concentração de HF. Sendo assim, essa concentração foi escolhida para as posteriores determinações desse analito por F AAS.

5.4. Parâmetros de mérito

Após estabelecer as melhores condições para o preparo de decomposição ácida assistida por ultrassom (US), o método foi aplicado em oito diferentes amostras de louças cerâmicas para a determinação de Cu, Fe, Mg e Zn por F AAS. As amostras também foram preparadas usando os procedimentos 2 e 3, envolvendo a decomposição em sistema aberto (SA) e a decomposição em sistema fechado (SF), respectivamente. Os parâmetros de mérito obtidos para essas determinações estão apresentados na Tabela 10.

Os valores do coeficiente de correlação linear ao quadrado (R^2) foram superiores a 0,99 para todos os analitos, o que significa afirmar que o modelo de calibração construído explica mais que 99 % da variação dos dados (PIMENTEL, NETO, 1996).

O LD significa a menor quantidade de uma substância química que pode ser detectada em uma amostra, porém não necessariamente ser quantificado sob as condições do procedimento analítico. Já o LQ trata-se da menor quantidade da substância química que pode ser encontrada com precisão e exatidão aceitáveis para as condições adotadas no procedimento. Esses dois parâmetros foram apresentados em função do método, o qual recebe o acrônimo de LD_(M) e LQ_(M). Outra representação seria a forma instrumental (LD_(I) e LQ_(I)), porém é menos usual por levar em consideração apenas a resposta instrumental que uma dada concentração de analito é capaz de produzir (ANVISA, 2003; CHASIN et al., 1998, IUPAC, 1976).

A equação para a determinação do LD é dada a partir de um fator multiplicativo ($k = 3$) e a fração entre o desvio padrão (sd) de dez sinais do branco e a sensibilidade (S). Para o LQ, a diferença na equação é apenas o fator multiplicativo, o qual trata-se de $k = 10$ (ANVISA, 2003; LONG, WINEFORDNER, 1983). Essas relações estão apresentadas nas Equações 6 e 7.

$$LD = 3 \times sd/S \quad (6)$$

$$LQ = 10 \times sd/S \quad (7)$$

Tabela 10 - Parâmetros de mérito para a determinação de Cu, Fe, Mg e Zn por F AAS em amostras de cerâmicas de uso doméstico.

Analito	Faixa Linear (mg L ⁻¹)	S (L mg ⁻¹)	R ²	LD _(M)	LQ _(M)	LD _(M)	LQ _(M)	LD _(M)	LQ _(M)
				(mg g ⁻¹)		(mg g ⁻¹)		(mg g ⁻¹)	
				Método US		Método SA		Método SF	
Cu	1,0 – 4,0	0,13	0,99	0,006	0,02	0,002	0,007	0,001	0,004
Fe	1,0 – 6,0	0,05	0,99	0,02	0,06	0,007	0,02	0,004	0,01
Mg	0,1 – 0,4	0,91	0,99	0,001	0,005	0,0005	0,002	0,0003	0,0009
Zn	0,5 – 2,0	0,50	0,99	0,003	0,008	0,001	0,003	0,0005	0,002

S: Sensibilidade; R²: Coeficiente de correlação linear ao quadrado; LD_(M): Limite de detecção do método; LQ_(M): Limite de quantificação do método. Método US: Decomposição assistida por ultrassom. Método SA: Decomposição em sistema aberto. Método SF: Decomposição em sistema fechado.

Verificou-se um menor $LD_{(M)}$ e $LQ_{(M)}$ para a decomposição em sistema fechado, uma vez que, nesse procedimento, utiliza-se uma massa de amostra maior para a etapa de decomposição. Já para o método de decomposição ácida assistida por ultrassom, é requerido uma pequena quantidade de massa de amostra, o que reflete em limites de detecção e quantificação maiores, mas, ainda assim, extremamente adequados para as determinações dos analitos Cu, Fe, Mg e Zn nessas amostras, pois todas as amostras apresentaram concentrações superiores a esses limites.

5.5. Concentração de Cu, Fe, Mg e Zn em louças cerâmicas

Os resultados obtidos, em relação à concentração dos analitos nas amostras que foram preparadas pelos três métodos, estão apresentados nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11 - Concentrações de Cu e Fe em amostras de louças cerâmicas nacionais e importadas obtidas por F AAS (n = 3).

Concentração, $\bar{x} \pm \text{sd}$, mg g ⁻¹ (RSD, %)						
Amostra	Cu			Fe		
	US	SF	SA	US	SF	SA
IMP 1	0,019 ± 0,002 (10,5)	0,019 ± 0,001 (5,2)	0,020 ± 0,001 (5,0)	8,0 ± 0,1 (1,2)	8,1 ± 0,2 (2,5)	8,0 ± 0,6 (7,5)
IMP 2	0,081 ± 0,001 (1,2)	0,082 ± 0,001 (1,2)	0,082 ± 0,002 (2,4)	2,00 ± 0,05 (2,5)	2,04 ± 0,02 (1,0)	1,95 ± 0,02 (1,0)
IMP 3	0,21 ± 0,01 (4,8)	0,204 ± 0,002 (1,0)	0,21 ± 0,01 (4,8)	8,2 ± 0,6 (7,3)	8,2 ± 0,1 (1,2)	8,2 ± 0,4 (4,9)
IMP 4	0,163 ± 0,003 (1,8)	0,164 ± 0,001 (0,6)	0,17 ± 0,01 (5,9)	3,4 ± 0,1 (2,9)	3,6 ± 0,1 (2,8)	3,5 ± 0,1 (2,8)
IMP 5	0,180 ± 0,002 (1,1)	0,18 ± 0,01 (5,6)	0,178 ± 0,002 (1,1)	9,8 ± 0,1 (1,0)	9,6 ± 0,3 (3,1)	9,8 ± 0,1 (1,0)
IMP 6	0,19 ± 0,01 (5,3)	0,197 ± 0,003 (1,5)	0,196 ± 0,004 (2,0)	7,6 ± 0,1 (1,3)	7,8 ± 0,2 (2,6)	7,8 ± 0,2 (2,6)
NAC 1	0,110 ± 0,002 (1,8)	0,107 ± 0,003 (2,8)	0,110 ± 0,001 (0,9)	3,8 ± 0,1 (2,6)	3,8 ± 0,3 (7,9)	3,73 ± 0,02 (0,5)
NAC 2	0,142 ± 0,004 (2,8)	0,145 ± 0,002 (1,4)	0,15 ± 0,01 (4,1)	3,97 ± 0,03 (0,8)	4,02 ± 0,02 (0,5)	4,0 ± 0,1 (2,5)

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

US: Decomposição assistida por ultrassom; SA: Decomposição em sistema aberto; SF: Decomposição em sistema fechado.

Tabela 12 - Concentrações de Mg e Zn em amostras de louças cerâmicas nacionais e importadas obtidas por F AAS (n = 3).

Concentração, $\bar{x} \pm \text{sd}$, mg g ⁻¹ (RSD, %)						
Amostra	Mg			Zn		
	US	SF	SA	US	SF	SA
IMP 1	2,78 ± 0,03 (1,1)	2,8 ± 0,2 (7,1)	2,8 ± 0,1 (3,6)	0,51 ± 0,01 (2,0)	0,523 ± 0,004 (0,8)	0,52 ± 0,03 (5,8)
IMP 2	157 ± 9 (5,7)	154 ± 3 (1,9)	154 ± 3 (1,9)	2,68 ± 0,06 (2,2)	2,64 ± 0,07 (2,6)	2,70 ± 0,03 (1,1)
IMP 3	32,7 ± 0,2 (0,6)	32,8 ± 0,1 (0,3)	32,5 ± 0,5 (1,5)	0,54 ± 0,01 (1,8)	0,53 ± 0,02 (3,8)	0,51 ± 0,02 (3,9)
IMP 4	3,6 ± 0,2 (5,6)	3,56 ± 0,04 (1,1)	3,6 ± 0,3 (8,3)	1,03 ± 0,06 (5,8)	1,10 ± 0,02 (1,8)	1,08 ± 0,01 (0,9)
IMP 5	31,0 ± 0,3 (1,0)	31,1 ± 0,7 (2,2)	31,3 ± 0,4 (1,3)	0,30 ± 0,02 (6,7)	0,32 ± 0,01 (3,1)	0,29 ± 0,01 (3,4)
IMP 6	3,7 ± 0,1 (2,7)	3,66 ± 0,04 (1,1)	3,7 ± 0,1 (2,7)	2,51 ± 0,03 (1,2)	2,5 ± 0,1 (4,0)	2,50 ± 0,09 (3,6)
NAC 1	6,8 ± 0,6 (8,8)	6,8 ± 0,4 (5,9)	6,8 ± 0,2 (2,9)	0,066 ± 0,002 (3,1)	0,065 ± 0,002 (3,1)	0,064 ± 0,001 (1,6)
NAC 2	6,6 ± 0,1 (1,5)	6,8 ± 0,3 (4,4)	6,8 ± 0,1 (1,5)	0,135 ± 0,004 (3,0)	0,13 ± 0,01 (7,7)	0,14 ± 0,01 (7,1)

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

US: Decomposição assistida por ultrassom; SA: Decomposição em sistema aberto; SF: Decomposição em sistema fechado.

Para a determinação de Cu na amostra IMP 1 e de Zn na amostra NAC 1, ambas preparadas pelo método US, os valores obtidos ficaram abaixo do $LD_{(M)}$ quando se utilizou uma massa de 25 mg. Essas amostras foram preparadas novamente pelo mesmo método e foi possível quantificar esse analito, uma vez que foi utilizada uma maior massa (aproximadamente 100 mg). Os resultados obtidos, portanto, foram concordantes com os demais métodos, que utilizam maior massa de amostra. Dessa forma, é possível mostrar que o método proposto envolvendo a decomposição assistida por ultrassom é robusto, ou seja, é susceptível a variações experimentais, como no caso da variação de massa, propiciando uma melhora de 4 vezes nos valores de $LD_{(M)}$ e $LQ_{(M)}$ (conforme valores informados na Tabela 10).

Para a comparação de métodos, foi aplicado o teste estatístico t pareado, para um limite de confiança de 95 %. Através desse teste, foi possível verificar que não há diferenças significativas entre os resultados encontrados com o método proposto, envolvendo o uso do ultrassom, em relação aos métodos comparativos (sistema aberto e sistema fechado). Com relação à precisão, todos os métodos apresentaram resultados próximos e com baixos valores de desvio padrão relativo, uma vez que as médias desses desvios foram de 3,1; 2,8 e 3,1 % para os métodos de US, SF e SA, respectivamente, confirmando que todos os procedimentos fornecem uma completa decomposição da matriz das amostras de cerâmica de uso doméstico.

Conforme os resultados apresentados nas Tabelas 11 e 12, de um modo geral, o Cu foi o elemento que apresentou as menores concentrações nas amostras de cerâmica de uso doméstico analisadas. Essa baixa concentração pode ser oriunda de algum pigmento utilizado para a decoração das louças.

Já o Mg foi obtido em uma concentração elevada em todas as amostras, quando comparado com os demais analitos determinados, mas com destaque para a amostra IMP 2, que apresentou uma concentração de aproximadamente 150 mg g^{-1} para esse analito. Essa concentração tem origem da massa cerâmica, que pode ter sido produzida com matéria prima contendo Mg em sua composição, como por exemplo, a magnesita. Além disso, alguns ingredientes são adicionados durante a produção industrial (sais e óxidos), os quais podem contribuir de forma significativa na concentração final desse analito. Um exemplo dessa adição é o óxido de magnésio, a qual torna-se vantajosa devido ao aumento da refratariedade das louças (AMARAL et al., 2007; MOTTA, ZANARDO, CABRAL Jr., 2001; SHREVE, BRINK Jr., 1997; XAVIER et al., 2008).

Para o Fe, as concentrações encontradas mostraram-se próximas para todas as amostras, variando de 2,0 a 9,8 mg g⁻¹. Uma concentração baixa é esperada para esse analito, uma vez que o óxido de ferro pode influenciar na brancura do produto cerâmico queimado, afetando assim, a eficácia dos pigmentos que são adicionados para dar coloração aos utensílios cerâmicos (SANCHEZ et al., 2001).

Para Zn, duas amostras, IMP 2 e IMP 6, apresentaram concentrações semelhantes e superiores às demais. Essa concentração pode estar associada ao esmalte cerâmico, que pode conter óxido de zinco como um de seus componentes (MELCHIADES et al., 2009).

Todas as amostras avaliadas são fabricadas em indústrias distintas, o que explica a grande discrepância na concentração dos analitos quantificados. Isso se deve, ainda, a diferentes processos industriais utilizados por cada fabricante, incluindo desde a matéria prima, fundentes, ingredientes refratários, até as tintas utilizadas, o que acaba deixando os utensílios cerâmicos, aparentemente iguais, com composições químicas diferentes.

Para avaliar a exatidão do método de decomposição ácida assistida por ultrassom, testes de adição e recuperação dos analitos foram realizados em três níveis de concentração e em duas amostras de louças (IMP 1 e NAC 2). Vale ressaltar que esse teste pode ser utilizado com segurança pelo método proposto, uma vez que foi assegurada a completa decomposição das amostras. Os resultados obtidos para a concentração total (amostra + adição) estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Concentrações de Cu, Fe, Mg e Zn em amostras de cerâmica preparadas pelo método US, após a adição de diferentes concentrações (n = 3).

Analito	Adição, mg g ⁻¹	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, mg g ⁻¹ (RSD, %)			
		Amostra IMP 1	Recuperação, %	Amostra NAC 1	Recuperação, %
Cu	0,0	< LD	-	0,110 ± 0,002 (1,8)	-
	0,8	0,84 ± 0,01 (1,2)	105,0	0,88 ± 0,04 (4,5)	96,2
	1,6	1,64 ± 0,03 (1,8)	102,5	1,76 ± 0,01 (0,6)	103,1
	2,4	2,32 ± 0,02 (0,9)	96,7	2,55 ± 0,03 (1,2)	101,7
Fe	0,0	8,0 ± 0,1 (1,2)	-	3,8 ± 0,1 (2,6)	-
	1,6	9,5 ± 0,1 (1,1)	88,1	5,2 ± 0,1 (1,9)	87,5
	3,2	11,2 ± 0,2 (1,8)	100,0	6,8 ± 0,5 (7,4)	94,4
	4,8	12,8 ± 0,1 (0,8)	98,3	8,4 ± 0,6 (7,1)	96,0
Mg	0,0	2,78 ± 0,03 (1,1)	-	6,8 ± 0,6 (8,8)	-
	16,0	19,3 ± 1,1 (5,7)	103,2	22,7 ± 0,8 (3,5)	98,9
	32,0	36,6 ± 1,6 (4,4)	105,7	42,5 ± 0,7 (1,6)	111,3
	48,0	53,5 ± 0,6 (1,1)	105,6	54,4 ± 1,2 (2,2)	99,0
Zn	0,0	0,51 ± 0,01 (2,0)	-	0,066 ± 0,002 (3,1)	-
	0,8	1,25 ± 0,02 (1,6)	92,5	0,8 ± 0,1 (12,5)	96,2
	1,6	2,09 ± 0,02 (1,0)	98,7	1,45 ± 0,02 (1,4)	90,6
	2,4	2,7 ± 0,1 (3,7)	92,5	2,3 ± 0,1 (4,3)	96,7

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 13, é possível verificar que foram obtidas ótimas recuperações dos analitos adicionados, ficando em uma faixa de 87 a 112 %. Isso mostra que a exatidão do método usando a energia ultrassônica foi assegurada pelo uso desse teste, como também pelo estudo comparativo com outros procedimentos de preparo de amostras, que são descritos na literatura para a decomposição completa de amostras ricas em silicatos.

Em comparação aos métodos convencionais de decomposição ácida (SF e SA), o método empregando ultrassom mostrou uma maior simplicidade, uma vez que todas as etapas necessárias para o preparo das amostras ocorreram em um mesmo frasco, evitando assim possíveis erros associados a etapa de transferência de solução. Além disso, também mostrou-se seguro, sem risco de explosões dos frascos, devido a utilização de uma baixa temperatura do banho ultrassônico. Dessa forma, o método desenvolvido neste trabalho pode ser empregado para o controle de Cu, Fe, Mg e Zn em amostras de cerâmicas.

Parte Experimental 2:

Determinação de Cd, Cr e Pb em louças cerâmica por GF AAS com amostragem de suspensão.

6. Materiais e métodos

6.1. Instrumentação

Para as determinações de Cd, Cr e Pb foi utilizado um GF AAS modelo PinnAcle 900Z da marca Perkin Elmer (Shelton, EUA), equipado com amostrador automático modelo AS900 (Perkin Elmer, Shelton, EUA). Sinais transientes foram utilizados para calcular as concentrações dos analitos e os sinais de fundo foram corrigidas através de um corretor de fundo baseado no efeito Zeeman. Foram utilizados tubos de grafite eletrolítico com plataforma de L'vov integrada, revestidos com grafite pirolítico e de aquecimento transversal (Perkin Elmer, Shelton, EUA), além de lâmpadas de cátodo oco para cada elemento estudado (Perkin Elmer, Shelton, EUA). Para purga e proteção do tubo de grafite foi utilizado gás argônio, com pureza de 99,996 % (Linde, Brasil). As condições de operação do espectrômetro estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Condições operacionais para determinação de Cd, Cr e Pb por GF AAS.

Parâmetro	Cd	Cr	Pb
Comprimento de onda (nm)	228,80	357,87	283,31
Fenda espectral (nm)	0,7	0,8	0,7
Corrente da lâmpada (mA)	4	25	10

Para as análises por GF AAS, todas as amostras foram moídas, peneiradas e pesadas, para qual foi utilizada a mesma instrumentação já descrita na primeira parte experimental. Para a etapa de preparo de amostras por suspensão e decomposição ácida, foi utilizado um banho ultrassônico modelo Elmasonic S40 H (Elma, Alemanha).

6.2. Materiais e reagentes

Todo os reagentes utilizados nesse estudo são de grau analítico e as soluções foram preparadas com água desionizada, a qual é obtida através de um sistema de destilação e desionização, conforme já descrito na primeira parte experimental.

As soluções padrões de Cd, Cr e Pb foram preparadas diariamente em meio de ácido diluído, a partir de soluções estoques contendo 1.000 mg L^{-1} (Merck, Darmstadt, Alemanha) de cada elemento. As curvas de calibração foram construídas a partir desses padrões em concentrações que variaram entre $2,5$ a $10,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, $10,0$ a $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Cr e $25,0$ a $100,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb. Como modificador químico, foram utilizadas soluções de Pd e Mg, ambos em concentração estoque de $1.000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Sigma Aldrich, Steinheim, Alemanha), pipetando um volume específico de cada uma das soluções durante cada determinação.

Para os procedimentos de preparo das amostras foi utilizado HNO_3 65 % (m/m) (Synth, Brasil), o qual foi purificado a partir de um sistema de destilação com sub-ebulição fabricado em quartzo MA-075 (Marconi, Piracicaba, SP, Brasil), além de HF 40 % v/v, (Vetec, RJ, Brasil) e H_3BO_3 99,5 % m/m (Sigma-Aldrich, EUA). Para estabilização da suspensão, foi utilizada uma solução de Triton X-100 (Sigma-Aldrich, Alemanha). Para o procedimento de lixiviação, as amostras ficaram imersas em uma solução de ácido orgânico, o qual foi preparada a partir de ácido acético (CH_3COOH) 99,0 % v/v (Vetec, Brasil).

6.3. Procedimentos de otimização

Para otimizações das condições de preparo das amostras por suspensão, foi selecionada uma amostra de cerâmica importada para realização de um planejamento fatorial, considerando as seguintes variáveis: concentração do meio ácido (HNO_3), concentração do agente estabilizante (Triton X-100) e tempo de sonicação em banho ultrassônico. Para cada variável, foi selecionada uma faixa experimental que está apresentada na Tabela 15. Foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR), com 17 ensaios (2^3 com 3 pontos centrais e 6 pontos axiais) em triplicata, totalizando 51 ensaios, que foram realizados de forma aleatória de acordo com a ordem das análises arranjadas pelo software Statistica versão 8.0 para Windows (Tulsa, USA). Para esse planejamento, foi fixada uma massa de 20 mg de amostra em todos os ensaios experimentais. Posteriormente, as análises foram realizadas por GF AAS e os sinais de absorvância obtidos para Cd, Cr e Pb foram registrados para avaliação das melhores condições para o preparo das suspensões.

Tabela 15 – Variáveis e valores utilizados no planejamento DCCR.

Variável	Nível				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
[HNO ₃] (%, m/v)	2,5	3,5	5,0	6,5	7,5
[Triton X-100] (%, m/v)	0,07	0,10	0,15	0,20	0,23
Tempo de sonicação (min)	20	30	45	60	70

Para a determinação dos elementos em estudo, as amostras foram analisadas em triplicata, introduzindo-se 20 µL de cada solução da amostra no interior do tubo de grafite e submetendo a um programa de temperatura e tempo. As etapas de pirólise e atomização desse programa de temperatura, foram otimizadas para todos os meios de preparo das amostras e para os três analitos, a fim de garantir a temperatura mais segura em cada etapa. Além disso, para garantir uma eliminação mais eficaz da matriz na etapa de pirólise sem perda do analito por volatilização, foi avaliado como modificador químico uma mistura de 5 µg de Pd + 3 µg de Mg, sendo adicionado a cada leitura dos padrões e amostras.

A sequência de pipetagem utilizada para introdução da amostra no tubo de grafite foi realizada em três etapas: modificador 1, modificador 2 e amostra, intercaladas com limpeza da ponteira do auto amostrador.

6.4. Amostras e métodos de preparo

Para o desenvolvimento do método para amostragem de suspensão e posterior determinação dos analitos, foram utilizadas 62 amostras de louças cerâmicas, das quais 49 são importadas e 13 são de origem nacional. Os detalhes dessas amostras, como fotos e descrições de cores, estão apresentados no Apêndice A.

Inicialmente, essas amostras foram submetidas a um tratamento preliminar de moagem e peneiramento, conforme as condições já relatadas na primeira parte experimental dessa tese (ver tópico 4.3.).

Para avaliar a exatidão do método proposto, utilizando amostragem de suspensão para a determinação de Cd, Cr e Pb, foram realizados testes de adição e recuperação de analito em algumas amostras de louças cerâmicas. Além disso, foi aplicado outro método de preparo de amostras, que consiste em uma adaptação ao procedimento de decomposição ácida com ultrassom que foi proposto na primeira

parte experimental dessa tese, uma vez que a adição do analito, em uma solução da amostra preparada em suspensão, não reproduz com segurança a forma que o analito pode estar presente na amostra durante as análises.

6.4.1. Procedimento 1: Amostragem de suspensão

As melhores condições para esse procedimento foram adotadas através de otimizações multivariada (DCCR para HNO_3 , Triton X-100 e tempo de sonicação) e univariada (massa de amostra). Sendo assim, foram pesados aproximadamente 10 mg de amostra, de granulometria inferior a 25 μm , diretamente em frascos de polipropileno e posteriormente foi adicionado 0,38 mL de HNO_3 . Subsequentemente, essas soluções foram encaminhadas a um banho ultrassônico a uma temperatura de 40 °C por um tempo de 20 min. Após esse período, as soluções resultantes foram avolumadas a 10 mL com uma solução de Triton X-100 para uma concentração final de 0,07 % m/v desse agente estabilizante.

6.4.2. Procedimento 2: Decomposição ácida

Esse procedimento é o mesmo que foi proposto na primeira parte experimental dessa Tese (ver tópico 4.3.1), porém com algumas adaptações. Sendo assim foi pesado aproximadamente 10 mg de amostra, de granulometria inferior a 25 μm , diretamente em frascos de polipropileno e posteriormente foi adicionado uma mistura ácida contendo 0,2 mL de HNO_3 e 0,2 mL de HF. Subsequentemente, essas soluções foram encaminhadas a um banho ultrassônico a uma temperatura de 40 °C por um tempo de sonicação de 2 h. Após esse período as soluções resultantes foram avolumadas a 10 mL com uma solução de H_3BO_3 4,5 % m/v, a fim de complexar o HF remanescente.

6.5. Procedimento de lixiviação

Através do método por amostragem de suspensão, foi possível obter a concentração total de Cd, Cr e Pb para cada amostra investigada. Esses resultados permitiram obter uma média dessas concentrações, comumente encontradas nas cerâmicas de uso doméstico. Assim, para as amostras que apresentaram

concentração acima da média para pelo menos um analito, foram selecionadas para o teste de lixiviação, totalizando 12 amostras para Cd e Cr, e 19 amostras para o Pb.

O procedimento empregado para a lixiviação foi baseado no método descrito por normativas oficiais, as quais foram publicada pela ASTM (ASTM, 1994) e CCPSA (CCPSA, 1998). Esse procedimento consistiu em imergir aproximadamente 10 g de fragmentos da peça cerâmica em 50,0 mL de uma solução 4,0 % v/v de CH_3COOH , seguido de um repouso por 24 horas a temperatura ambiente. Após esse período, as soluções foram agitadas e retirada alíquotas de 2,0 mL em triplicata, as quais foram imediatamente analisadas por GF AAS para determinação de Cd, Cr e Pb.

7. Resultados e discussão

7.1. Uso de planejamento fatorial para desenvolvimento do método de amostragem de suspensão

Para a otimização do preparo da amostra pela amostragem de suspensão, foi realizado um planejamento DCCR, gerando uma série de ensaios com combinações aleatórias entre as variáveis, as quais se encontram listadas na Tabela 16, juntamente com as respostas em absorvância obtidas por GF AAS para Cd, Cr e Pb.

Tabela 16 – Resultados de absorvância obtidos para o planejamento fatorial 2^3 na determinação de Cd, Cr e Pb em amostra de louça cerâmica (n = 3).

Ensaio	Variável 1	Variável 2	Variável 3	Absorvância, $\bar{x} \pm sd$ (RSD, %)		
	[HNO ₃] (%, m/v)	[Triton X-100] (%, m/v)	Tempo (min)	Cd	Cr	Pb
1	3,5	0,10	30	0,26 ± 0,04 (15,4)	0,20 ± 0,01 (5,0)	0,77 ± 0,01 (1,3)
2	6,5	0,10	30	0,21 ± 0,01 (4,8)	0,20 ± 0,01 (5,0)	0,72 ± 0,08 (11,1)
3	3,5	0,20	30	0,32 ± 0,02 (6,2)	0,22 ± 0,04 (18,2)	0,75 ± 0,04 (5,3)
4	6,5	0,20	30	0,29 ± 0,04 (13,8)	0,20 ± 0,02 (10,0)	0,72 ± 0,06 (8,3)
5	3,5	0,10	60	0,31 ± 0,05 (16,1)	0,20 ± 0,02 (10,0)	0,77 ± 0,03 (3,9)
6	6,5	0,10	60	0,28 ± 0,02 (7,1)	0,23 ± 0,03 (13,0)	0,75 ± 0,04 (5,3)
7	3,5	0,20	60	0,32 ± 0,07 (21,9)	0,21 ± 0,03 (14,3)	0,76 ± 0,10 (13,2)
8	6,5	0,20	60	0,36 ± 0,03 (8,3)	0,21 ± 0,02 (9,5)	0,70 ± 0,03 (4,3)
9	2,5	0,15	45	0,44 ± 0,03 (6,8)	0,28 ± 0,01 (3,6)	0,94 ± 0,08 (8,5)
10	7,5	0,15	45	0,44 ± 0,06 (13,6)	0,28 ± 0,01 (3,6)	1,00 ± 0,03 (3,0)
11	5,0	0,07	45	0,52 ± 0,03 (5,8)	0,27 ± 0,01 (3,7)	0,99 ± 0,05 (5,0)
12	5,0	0,23	45	0,49 ± 0,03 (6,1)	0,27 ± 0,01 (3,7)	1,00 ± 0,05 (5,0)
13	5,0	0,15	20	0,46 ± 0,09 (18,4)	0,27 ± 0,03 (11,1)	0,99 ± 0,03 (3,0)
14	5,0	0,15	70	0,43 ± 0,13 (30,2)	0,28 ± 0,02 (7,1)	0,99 ± 0,01 (1,0)
15	5,0	0,15	45	0,45 ± 0,05 (11,1)	0,28 ± 0,02 (7,1)	0,98 ± 0,02 (2,0)
16	5,0	0,15	45	0,50 ± 0,01 (2,0)	0,28 ± 0,02 (7,1)	0,94 ± 0,01 (1,1)
17	5,0	0,15	45	0,44 ± 0,11 (25,0)	0,27 ± 0,02 (7,4)	1,02 ± 0,02 (2,0)

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

Como pode ser observado na Tabela 16, os três últimos ensaios apresentam as mesmas condições para as três variáveis, os quais foram realizados para avaliação da repetibilidade do procedimento empregado no preparo das amostras. Sendo assim, para os três analitos os resultados mostraram-se próximos, apresentando um desvio padrão entre as médias de 0,03, 0,01 e 0,04, além de um desvio padrão relativo de 6,9, 2,1 e 4,1 % para Cd, Cr e Pb, respectivamente.

De acordo com esses resultados obtidos no DCCR para Cd, Cr e Pb, nenhuma variável se mostrou significativa na faixa experimental adotada a um nível de 90 % de confiança. A Figura 21 mostra os gráficos de Pareto obtidos para esse estudo.

Uma nova faixa experimental poderia ser adotada para as três variáveis estudadas, a fim de avaliar se as respostas seriam influenciadas de forma significativa. Entretanto, esses novos ensaios não foram realizados, uma vez que isso demandaria maior custo, devido ao desgaste de tubos de grafite. Sendo assim, para o preparo das amostras de cerâmica por suspensão, foi adotada os menores níveis do estudo para todas as variáveis, que consiste em 2,5 % m/v de HNO₃, 0,07 % m/v de Triton X-100 e 20 min de sonicação em banho ultrassônico.

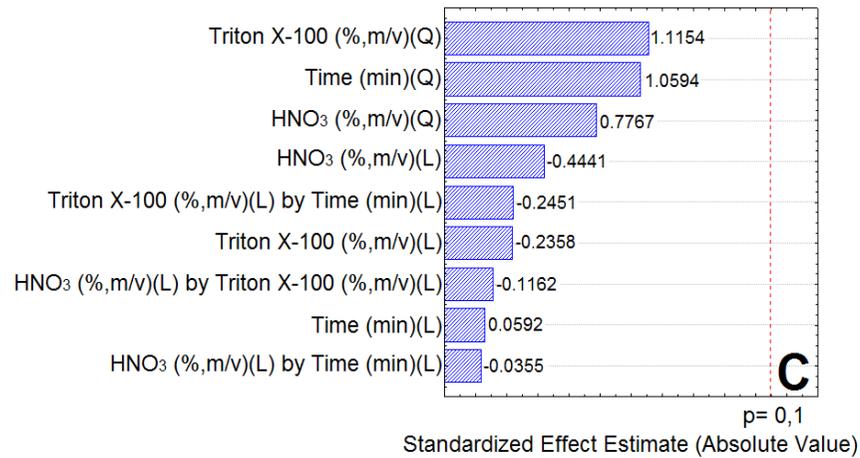
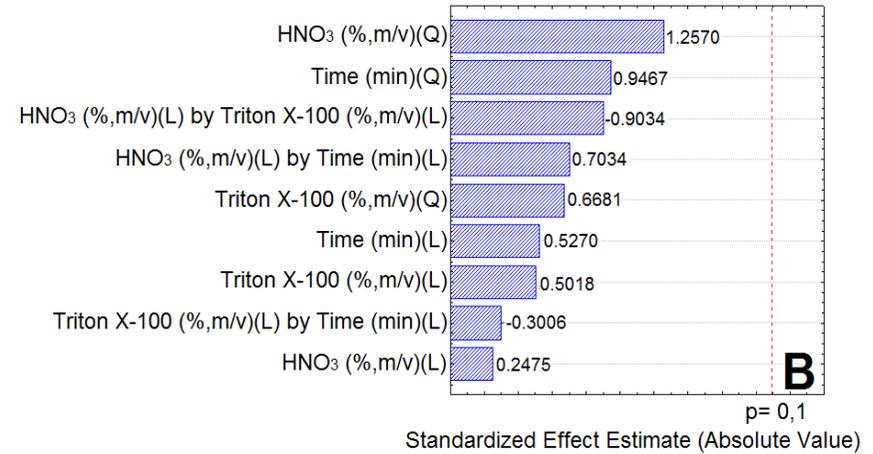
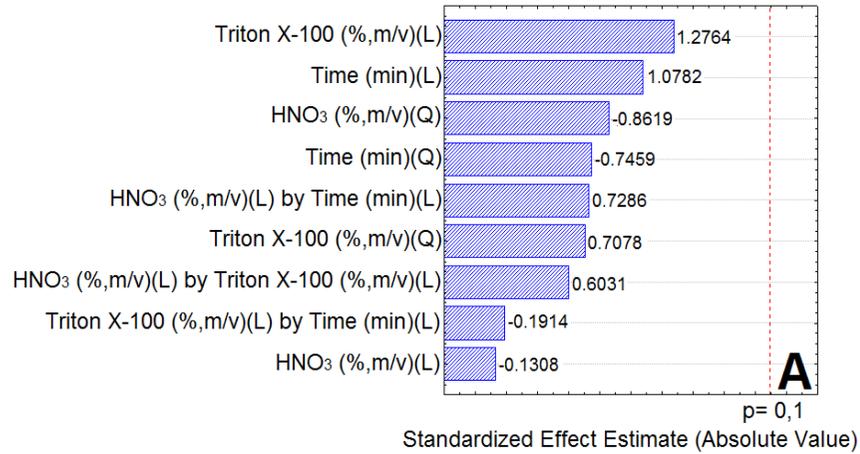


Figura 21 - Gráficos de Pareto obtido a partir do planejamento DCCR. Determinação de (A) Cd, (B) Cr e (C) Pb.

7.2. Avaliação da massa de amostra no preparo das suspensões

A quantidade de amostra é um parâmetro importante para o preparo das suspensões, pois soluções muito diluídas podem gerar resultados imprecisos, devido à falta de homogeneidade das partículas suspensas. Por outro lado, soluções concentradas aumentam a probabilidade de causar efeito de matriz, comprometendo a exatidão dos resultados analíticos (MAGALHÃES, ARRUDA, 1998). Sendo assim, para essa otimização, foi selecionada uma amostra de cerâmica importada (IMP 2) e as suspensões foram preparadas em uma faixa de 10 a 50 mg de amostra. Para os demais parâmetros, foram adotados os menores níveis experimentais estabelecidos pelo planejamento DCCR. Os resultados obtidos nesse estudo estão apresentados na Figura 22.

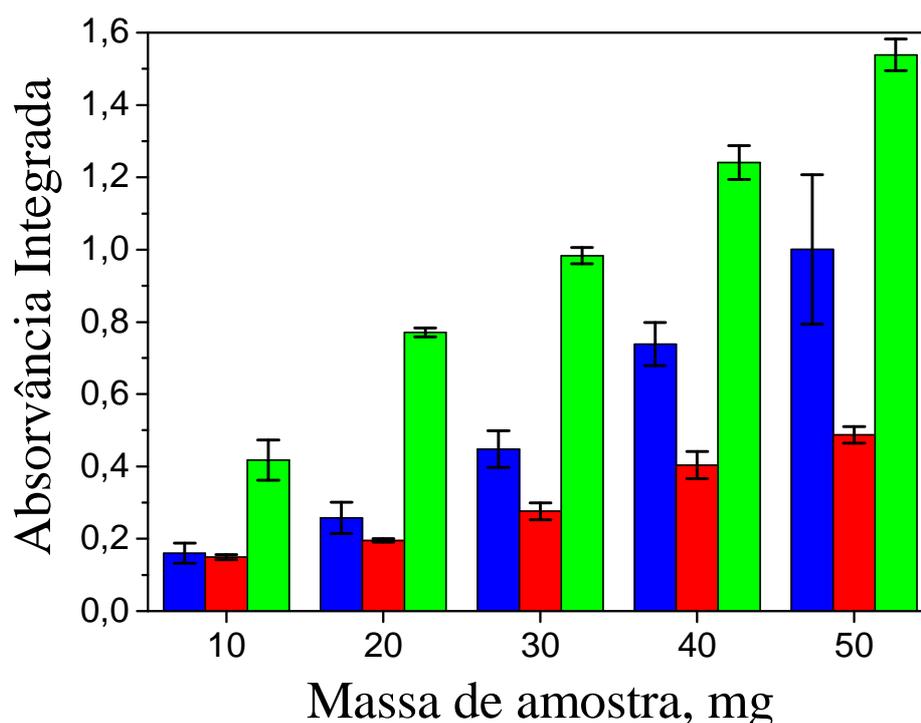


Figura 22 - Avaliação de massa de amostra para o preparo de suspensão na determinação de Cd (azul), Cr (vermelho) e Pb (verde).

De acordo com a Figura 22, para todos os analitos, mesmo utilizando a menor massa de amostra (10 mg), obteve-se consideráveis sinais de absorvância. Isso mostra uma tendência de conter altas concentrações desses elementos nas

cerâmicas. Sendo assim, a fim de evitar elevadas diluições, a menor massa de amostra foi adotada para o preparo das suspensões.

7.3. Avaliação da estabilidade das suspensões

Para análise por amostragem de suspensão é necessário promover a homogeneização com relação a distribuição das partículas em solução, a fim de selecionar uma alíquota representativa e garantir resultados exatos. O uso de reagentes estabilizantes diminui a velocidade de sedimentação das partículas, mas não garante uma solução estável por muito tempo, o que pode levar a resultados imprecisos em uma sequência de análises.

Para esse estudo, uma amostra de cerâmica importada (IMP 2) foi selecionada e preparada na forma de suspensão, a qual foi avaliada em função de sua estabilidade para a determinação de Cd, Cr e Pb. As soluções das amostras foram preparadas com diferentes concentrações de Triton X-100 (0,07 a 0,23 %, m/v), as quais são as mesmas utilizadas no estudo do DCCR.

Para cada leitura instrumental por GF AAS são necessários em torno de 4 minutos, o qual é o tempo total para a sequência de pipetagem e do programa de aquecimento do forno de grafite. Sendo assim, foram realizadas 3 leituras instrumentais para cada solução de estudo, totalizando um tempo de 8 minutos. A Figura 23 mostra os resultados desse estudo.

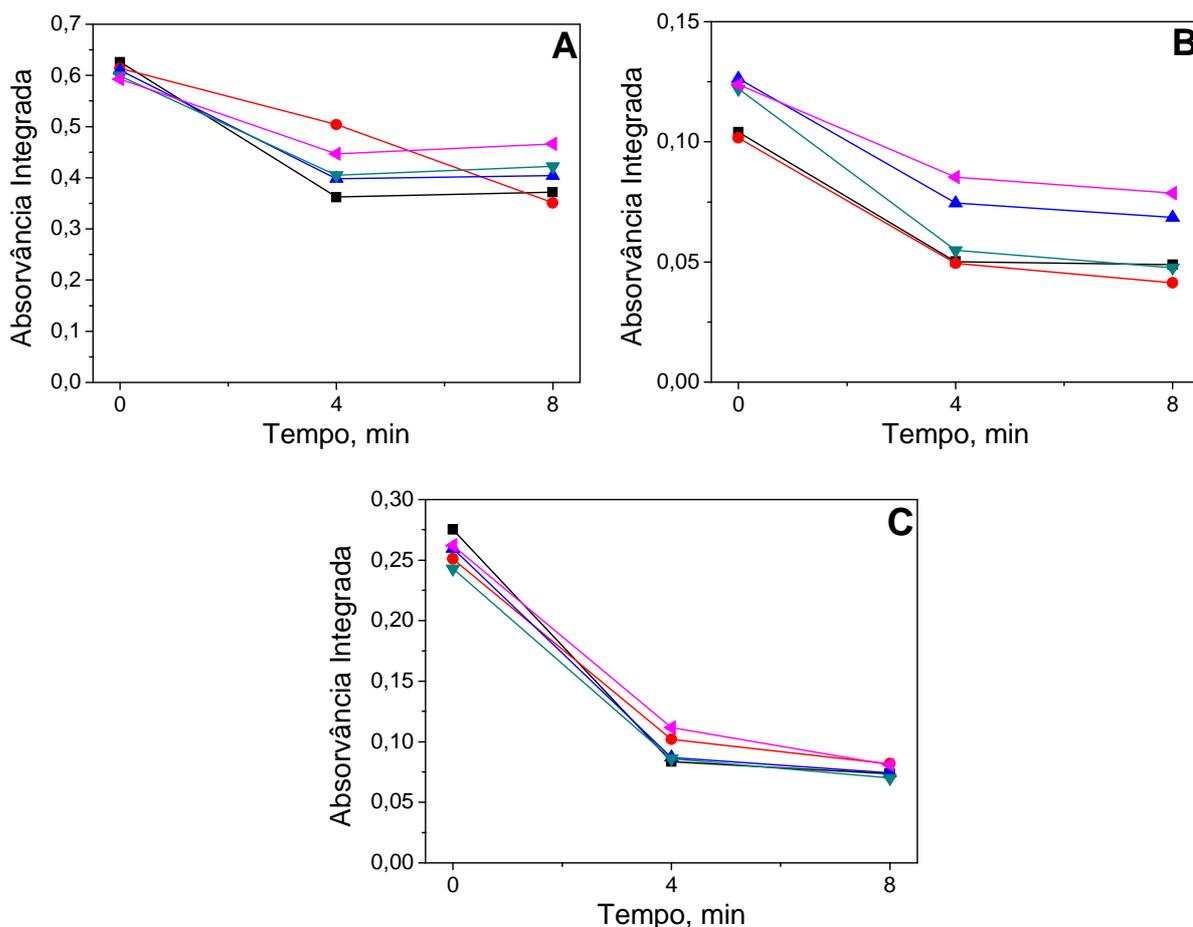


Figura 23 – Avaliação da estabilidade das suspensões para a determinação de (A) Cd, (B) Cr e (C) Pb nas amostras de cerâmicas. Soluções contendo 0,07 (-■-), 0,10 (-●-), 0,15 (-▲-), 0,20 (-▼-) e 0,23 % m/v (-◄-) de Triton X-100.

De acordo com a Figura 23, um comportamento semelhante foi observado na determinação de Cd, Cr e Pb, ocorrendo uma queda no sinal a partir da segunda leitura, registrando perdas em média de 30, 46 e 64 % para Cd, Cr e Pb, respectivamente. Isso mostra que não há uma estabilização das suspensões por um longo tempo após a sua homogeneização, independente da concentração estudada de Triton X-100. Nesse estudo não foi avaliado outro tipo de agente estabilizante, uma vez que a literatura relata que apenas o Triton X-100 já seria capaz de alcançar resultados satisfatórios (BARALKIEWICZ, GRAMOWSKA, 2004; BERMEJO-BARRERA et al., 1994; SOUZA et al., 2013; TOKMAN, 2007). No estudo realizado por SÁNCHEZ-MORENO et al. (2010), foram avaliados cinco diferentes reagentes estabilizantes de suspensão para determinação de Cd, Cu, Ni e Pb por GF AAS em amostras de plantas. Segundo esses autores, os melhores resultados foram obtidos

utilizando o Triton X-100, uma vez que foram registrados os menores sinais de fundo, além de um maior tempo de estabilização das soluções.

Assim sendo, para garantir a homogeneidade durante a amostragem, antes de cada leitura foi realizada uma prévia agitação manual das soluções, o qual se procedeu através do auxílio de uma micropipeta diretamente no copo de amostragem, conforme mostrado na Figura 24.

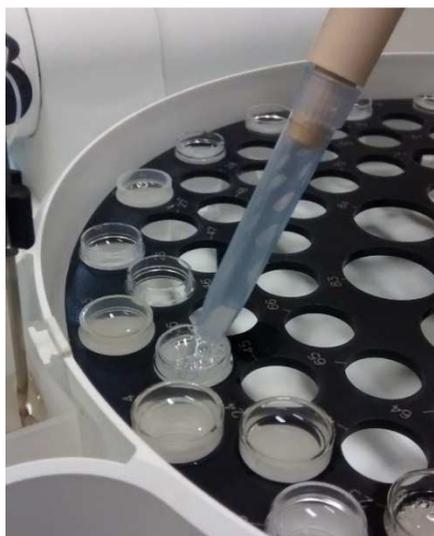


Figura 24 – Agitação manual das suspensões, diretamente no copo de amostragem pelo auxílio de uma micropipeta, realizado antes de cada amostragem no GF AAS.

7.4. Avaliação da granulometria para a decomposição ácida das amostras de cerâmicas

Esse estudo foi realizado com o intuito de avaliar o processo de amostragem para o preparo das amostras de louças cerâmicas, o qual foi conduzido através da análise de alíquotas em diferentes granulometrias. Sendo assim, foram selecionadas as amostras IMP 1 e NAC 1, em 5 diferentes granulometrias (> 300 , $300-150$, $150-53$, $53-25$ e <25 μm), para a determinação de Cd, Cr e Pb. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 25.

Para esse estudo, as amostras foram preparadas a partir da decomposição ácida assistida por ultrassom. Para isso, a fim de selecionar uma quantidade de maior representatividade, foram pesados aproximadamente 50 mg de amostra diretamente em frascos de prolipropileno, seguido da adição de 1,0 mL de HNO_3 e 1,0 mL de HF.

Essas soluções foram encaminhadas a um banho ultrassônico a uma temperatura de 40 °C por um tempo de sonicação de 2 h. Após esse período, as soluções resultantes foram avolumadas a 50,0 mL com uma solução de H₃BO₃ 4,5 % m/v. Esse estudo foi realizado apenas para o método de decomposição ácida, visto que as suspensões devem ser preparadas somente com amostras finamente moídas.

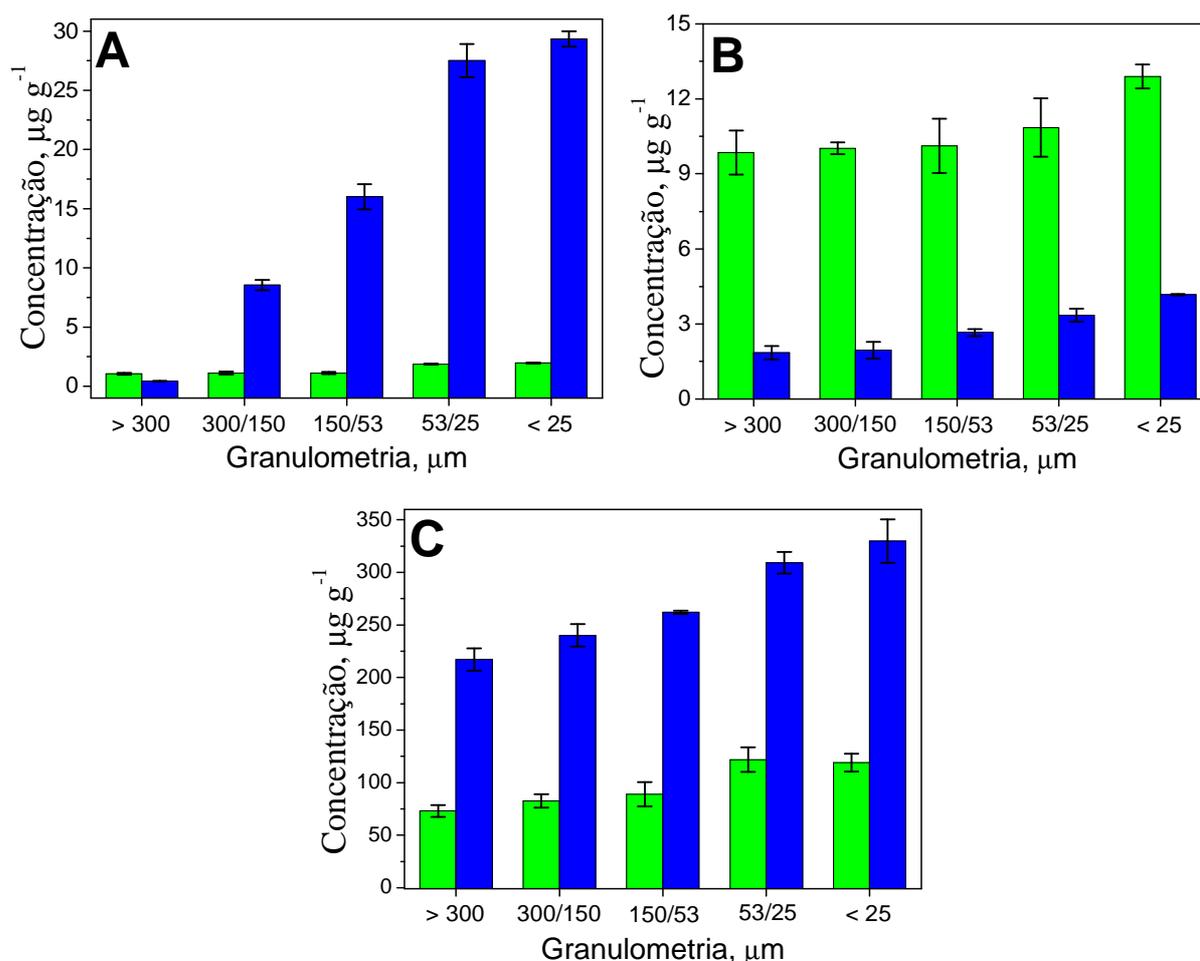


Figura 25 - Avaliação da concentração de (A) Cd, (B) Cr e (C) Pb na cerâmica IMP 1 (verde) e NAC 1 (azul), preparadas por decomposição ácida a partir de diferentes granulometrias das amostras.

Conforme pode ser observado nos gráficos da Figura 25, para os três analitos investigados, as maiores concentrações foram obtidas nas granulometrias de 53-25 e < 25 µm, o que mostra a necessidade de uma moagem mais eficiente para auxiliar a completa mineralização das cerâmicas e assim permitir a quantificação exata de Cd, Cr e Pb nessas amostras. Sendo assim, todas as amostras foram preparadas a partir da menor granulometria alcançada, ou seja, < 25 µm. Conforme relatado por KRUG,

ROCHA (2016), as amostras mais finamente moídas são consideravelmente mais homogêneas, além de facilitar no procedimento de preparo por decomposição ácida, visto que há um aumento da relação entre a área superficial da amostra e o volume de reagente.

7.5. Otimização do programa de tempo e temperatura do GF AAS

Estudos para identificar a temperatura ótima para as etapas de pirólise e atomização foram realizados, a fim de avaliar os melhores programas de aquecimento a serem adotados para as determinações de Cd, Cr e Pb nas amostras de cerâmicas por amostragem de suspensão por GF AAS. Para isso, a amostra IMP 1 foi selecionada e preparada a suspensão, de acordo com as condições fixadas através do planejamento DCCR, bem como por decomposição ácida em meio de HNO₃ e HF. Além desses métodos, a otimização das etapas de aquecimento também foi realizada para um padrão aquoso em meio de ácido diluído. Isso foi realizado com o intuito de obter um programa de temperatura para cada analito, de modo a satisfazer os diferentes meios de tratamento de amostra e possibilitar a calibração com padrões em meio aquoso. O estudo foi realizado com o emprego do modificador químico “universal”, em uma proporção de 5 µg de Pd + 3 µg de Mg.

O uso de modificadores químicos em GF AAS é muito importante, pois é possível aumentar a estabilidade térmica dos analitos. Isso permite alcançar uma temperatura superior ao normal para a etapa de pirólise, o que reflete em uma remoção mais eficiente dos componentes da matriz da amostra e na liberação do analito para uma atomização livre de possíveis interferentes (FROES, WINDMÖLLER, SILVA, 2006; REYES, CAMPOS, 2005).

7.5.1. Otimização do programa de aquecimento para a determinação de Cd

O estudo realizado para a determinação de Cd está apresentado na Figura 26, na qual é possível avaliar o comportamento do sinal analítico para os diferentes meios. Este estudo foi realizado em uma faixa de temperatura de 400 a 1.100 °C para a etapa de pirólise, para qual foi fixada uma temperatura de 1.500 °C para atomização. Em

seguida, foi fixada uma temperatura de 600 °C para pirólise e a temperatura de atomização foi estudada em uma faixa de 1.200 até 2.000 °C.

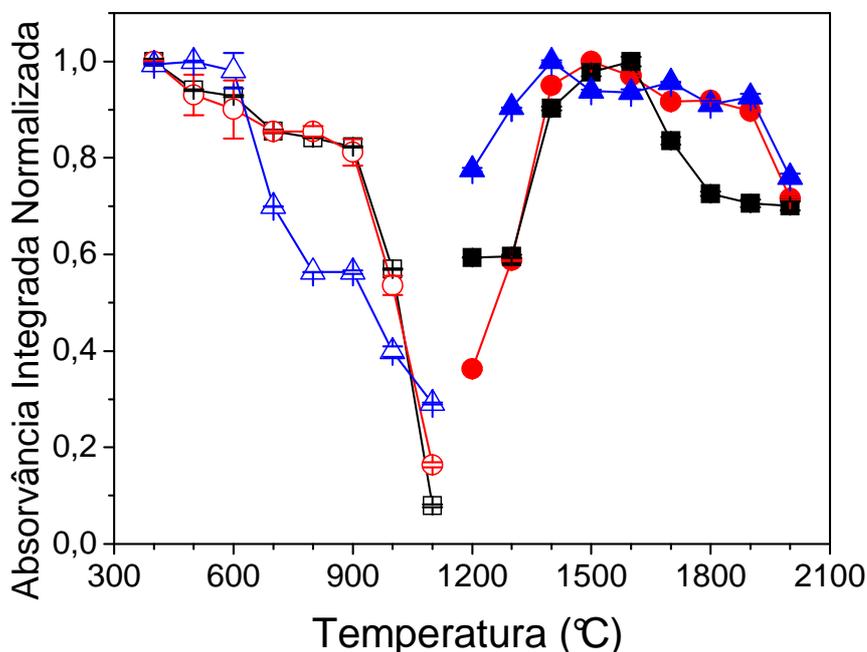


Figura 26 - Curvas de pirólise (vazio) e atomização (sólido) para solução aquosa (-□-)(-■-), da amostra em meio de suspensão (-○-)(-●-) e da amostra em meio de decomposição ácida (-△-)(-▲-), para a determinação de Cd com a adição de 3 µg de Mg + 5 µg de Pd como modificador químico.

Conforme a Figura 26, para a etapa de pirólise foi obtida uma faixa de 400 a 600 °C em que os três meios avaliados apresentaram uma boa estabilidade térmica do Cd. Sendo assim, foi selecionada a temperatura de 600 °C para os estudos posteriores, pois através dessa temperatura é possível garantir uma melhor eliminação da matriz da amostra, sem grandes perdas do analito por volatilização. Já para a etapa de atomização, a temperatura que apresentou maiores sinais analíticos foi em 1.500 °C para os três meios avaliados. O programa completo de tempo e temperatura é apresentado na Tabela 17.

7.5.2. Otimização do programa de aquecimento para a determinação de Cr

O estudo realizado para a determinação de Cr está apresentado na Figura 27, o qual foi conduzido de forma semelhante ao descrito para Cd. Este estudo foi

realizado em uma faixa de temperatura de 500 a 2.000 °C para a etapa de pirólise, após fixar 2300 °C para atomização. Posteriormente, foi variada a temperatura de 2.000 a 2.500 °C para o estudo de atomização, com uma temperatura de pirólise fixa em 800 °C.

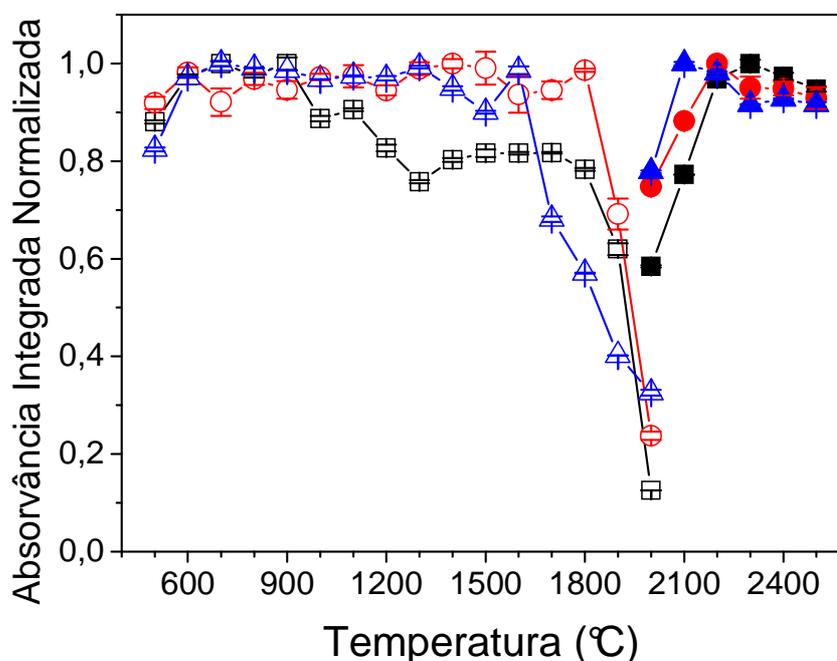


Figura 27 - Curvas de pirólise (vazio) e atomização (sólido) para solução aquosa (-□-)(-■-), da amostra em meio de suspensão (-○-)(-●-) e da amostra em meio de decomposição ácida (-△-)(-▲-), para a determinação de Cr com a adição de 3 µg de Mg + 5 µg de Pd como modificador químico.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 27, para a etapa de pirólise é possível observar que em todos os meios avaliados há uma concordância na estabilidade térmica do analito até 800 °C. Para a etapa de atomização, o máximo sinal de absorvância, para os diferentes meios, foi obtido na temperatura de 2.200 °C. Sendo assim, essas temperaturas foram fixadas para os posteriores estudos para as determinações de Cr em amostras de cerâmica. O programa completo adotado está apresentado na Tabela 17.

7.5.3. Otimização do programa de aquecimento para a determinação de Pb

O estudo realizado para a determinação de Pb está apresentado na Figura 28, o qual foi conduzido de forma semelhante ao apresentado para os demais analitos anteriores. Este estudo foi realizado em uma faixa de temperatura de 400 a 1.400 °C para a etapa de pirólise, para qual foi fixada uma temperatura de atomização em 1600 °C. Em seguida, foi avaliada uma faixa de 1.400 a 2.300 °C para definição da melhor temperatura de atomização, fixando uma temperatura de pirólise em 1.000 °C.

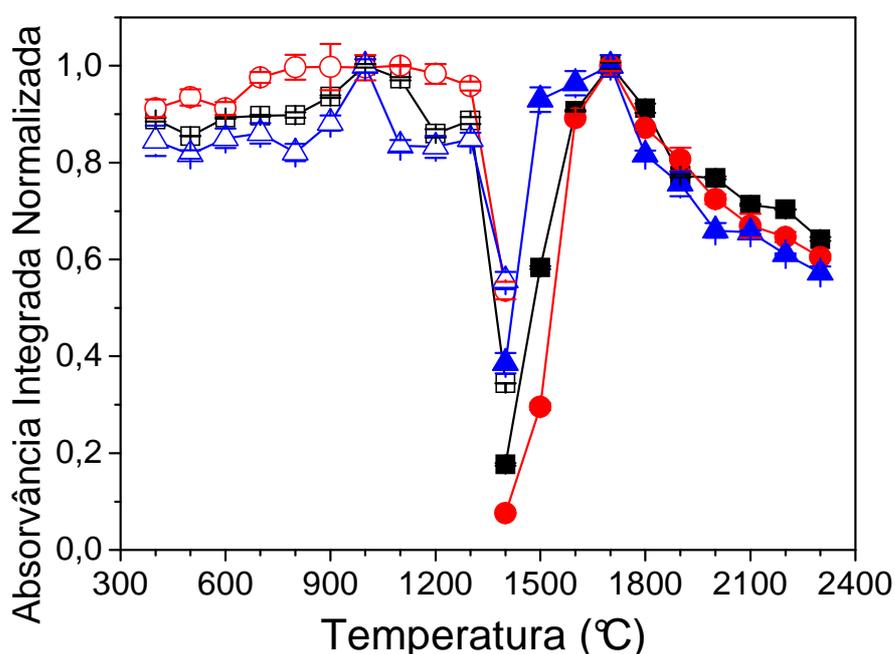


Figura 28 - Curvas de pirólise (vazio) e atomização (sólido) para solução aquosa (-□-)(-■-), da amostra em meio de suspensão (-○-)(-●-) e da amostra em meio de decomposição ácida (-△-)(-▲-), para a determinação de Pb com a adição de 3 µg de Mg + 5 µg de Pd como modificador químico.

Conforme os resultados apresentados na Figura 28, a temperatura ótima de pirólise foi de 1.000 °C, pois até essa temperatura observa-se uma estabilidade térmica do analito para todos os meios avaliados. Já para a etapa de atomização, esse comportamento foi observado na temperatura de 1700 °C. Sendo assim, essas temperaturas foram fixadas para os posteriores estudos para as determinações de Pb em amostras de cerâmica.

Além dos estudos para definição da melhor temperatura de pirólise e atomização, também foram observadas as rampas de aquecimento, assim como a etapa de secagem e o tempo de cada etapa, o qual foi realizado por observação visual, através do monitoramento da imagem capturada dentro do forno de grafite por uma câmera de vídeo e via software do equipamento. Essa imagem era projetada na tela do computador, permitindo uma completa otimização do programa de aquecimento e tempo do GF AAS, o qual está apresentado na Tabela 17.

Tabela 17 – Programa de temperatura e tempo utilizado para as determinações de Cd, Cr e Pb por GF AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Gás Argônio (mL min ⁻¹)
Secagem	100	1	30	250
Secagem	130	15	30	250
Pirólise	600 ^a , 800 ^b , 1000 ^c	10	20	250
Atomização	1500 ^a , 2200 ^b , 1700 ^c	0	5	0
Limpeza	2500	1	3	250

^aCd; ^bPb; ^cCr.

7.6. Avaliação da linearidade para Cd, Cr e Pb no GF AAS

Esse estudo foi realizado em meio aquoso com adições crescentes dos analitos, a fim de avaliar a melhor faixa de trabalho. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 29.

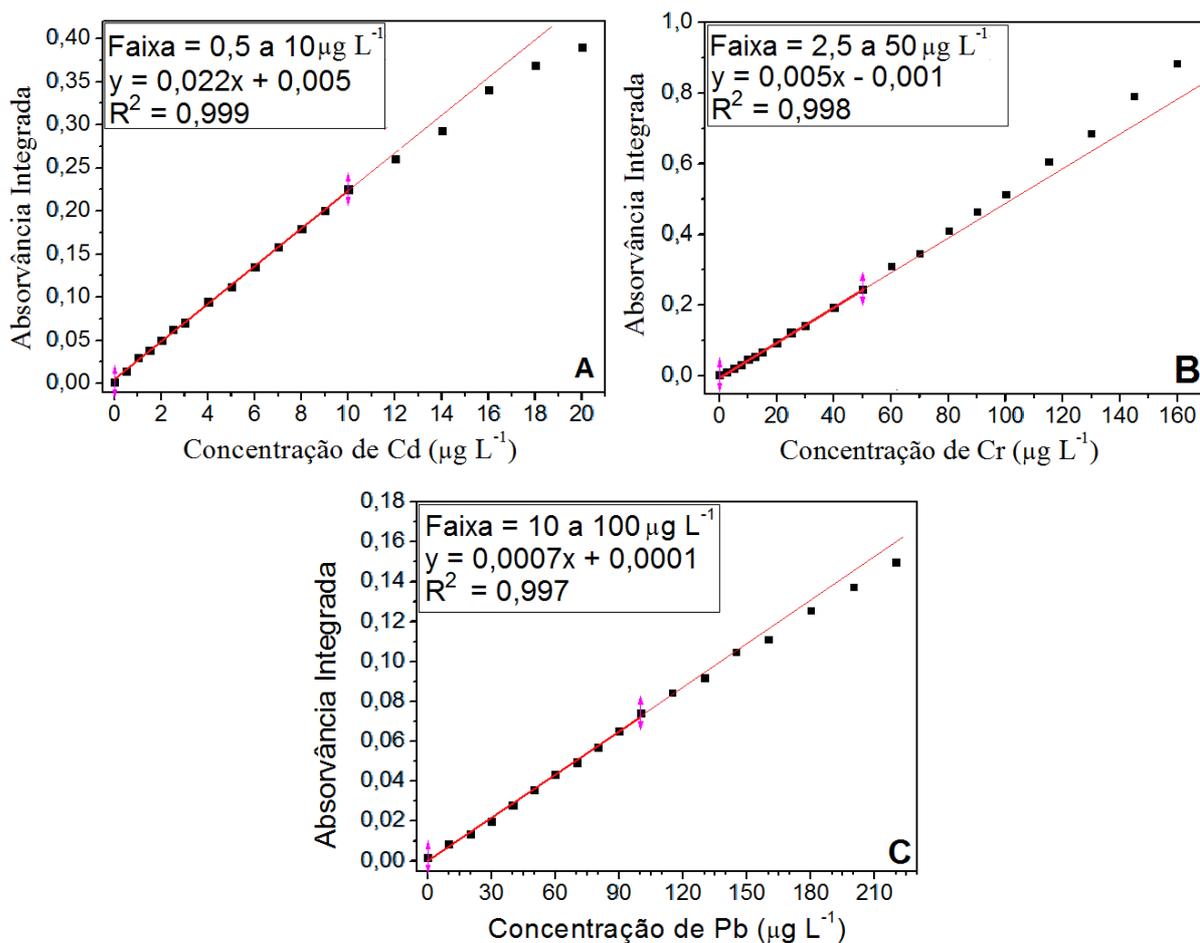


Figura 29 – Avaliação da linearidade em meio aquoso para determinação de (A) Cd, (B) Cr e (C) Pb por GF AAS.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 29, para Cr foi fixada uma faixa linear até 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, visto que além dessa concentração há uma tendência do sinal analítico ser superior ao esperado, ou seja, divergir da linearidade. Isso é explicado pela formação de carbeto de cromo, que é estável e causa efeito de memória no tubo de grafite (WELZ, SPERLING, 1999).

Para Cd, a faixa linear adotada foi até 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, visto que em concentrações superiores percebe-se uma diminuição da resposta analítica. Esse comportamento também foi observado para Pb, para qual foi fixada uma faixa linear até 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

7.7. Parâmetros de mérito

Para a determinação de Cd, Cr e Pb em amostras de cerâmica, curvas de calibração foram construídas em meio aquoso em uma faixa linear específica para cada analito por GF AAS. Os parâmetros de mérito para o presente estudo estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros de mérito para a determinação de Cd, Cr e Pb por GF AAS.

Analito	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	S ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	R^2	$\text{LD}_{(M)}$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$\text{LQ}_{(M)}$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cd	2,5 - 10	0,0237	0,993	0,06	0,21
Cr	10 - 50	0,0112	0,998	0,44	1,47
Pb	25 - 100	0,0006	0,999	0,89	2,96

S: Sensibilidade, R^2 : Coeficiente de correlação linear ao quadrado, $\text{LD}_{(M)}$: Limite de Detecção do método, $\text{LQ}_{(M)}$: Limite de Quantificação do método.

Como pode ser observado na Tabela 18, os valores de R^2 foram superiores a 0,99 para todos os analitos, atestando um bom desempenho do modelo de calibração para explicar a variação dos dados. O $\text{LD}_{(M)}$ e $\text{LQ}_{(M)}$ foram calculados conforme as equações 6 e 7, respectivamente, as quais estão apresentadas na primeira parte experimental dessa Tese (ver tópico 5.4).

Para a determinação de Cd e Pb em louças cerâmicas, a partir de lixiviação, a União Europeia (UE) publicou uma norma com respeito ao desempenho esperado do método analítico a ser empregado. Segundo essa publicação, o LD instrumental não deve ser superior a 0,01 e 0,1 mg L^{-1} , para Cd e Pb respectivamente. Já para o LQ instrumental, o valor obtido não deve ser maior que 0,02 e 0,2 mg L^{-1} , para Cd e Pb respectivamente (UE, 2005). Se os valores de LD e LQ de Cd e Pb apresentados na Tabela 18 forem convertidos para a forma instrumental, corresponderão aos valores numéricos de 0,063 e 0,888 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ou 0,00006 e 0,0009 mg L^{-1}) para o LD e 0,210 e 2,959 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ou 0,0002 e 0,003 mg L^{-1}) para o LQ de Cd e Pb, respectivamente. Esses valores são inferiores ao estabelecido pela UE, mostrando assim que o método proposto é apto para a quantificação desse analitos nas amostras de cerâmica.

7.8. Avaliação da Exatidão

Recentemente, muitas louças de cerâmica estão chegando ao Brasil via importações, principalmente oriundas da China. Apesar dos diversos formatos e decorações atrativas, não se tem a informação dos materiais utilizados durante a fabricação das mesmas. Sendo assim, essas louças podem estar com concentrações elevadas de elementos potencialmente tóxicos, os quais podem ser transferidos para os alimentos e, conseqüentemente, acarretar danos à saúde humana.

Levando em consideração esses argumentos, a partir dos estudos dessa parte experimental será possível obter informações com respeito a concentração de Cd, Cr e Pb presentes em amostras de louças cerâmicas. Sendo assim, primeiramente foi realizada uma avaliação da exatidão dos resultados, que ocorreu através de uma comparação entre dois métodos de preparo de amostras. Para isso, foram selecionadas oito amostras, sendo seis importadas (IMP 1-6) e duas nacionais (NAC 1-2), as quais foram preparadas pelo método de amostragem de suspensão e por decomposição ácida assistida por radiação ultrassônica. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados do estudo comparativo, entre os métodos de preparo de amostras com amostragem de suspensão versus decomposição ácida, para a determinação de Cd, Cr e Pb em louças cerâmicas por GF AAS (n = 3).

Amostra	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)					
	Determinação de Cd		Determinação de Cr		Determinação de Pb	
	Suspensão	Decomposição Ácida	Suspensão	Decomposição Ácida	Suspensão	Decomposição Ácida
IMP 1	0,74 ± 0,04 (5,4)	0,75 ± 0,07 (9,3)	6,7 ± 0,2 (3,0)	7,1 ± 0,1 (1,4)	99 ± 4 (4,0)	100 ± 6 (6,0)
IMP 2	167 ± 7 (4,2)	167 ± 8 (4,8)	25,6 ± 1,8 (7,0)	25,4 ± 1,0 (3,9)	1029 ± 30 (2,9)	1022 ± 26 (2,5)
IMP 3	10,3 ± 0,9 (8,7)	10,4 ± 0,3 (2,9)	39,3 ± 0,4 (1,0)	39,7 ± 4,1 (10,3)	1113 ± 8 (0,7)	1126 ± 6 (0,5)
IMP 4	0,63 ± 0,01 (1,6)	0,63 ± 0,02 (3,2)	43,1 ± 2,3 (5,3)	43,5 ± 3,3 (7,6)	62,9 ± 2,7 (4,3)	63,7 ± 2,1 (3,3)
IMP 5	< LQ	< LQ	162 ± 2 (1,2)	166 ± 13 (7,8)	88,9 ± 0,5 (0,6)	90,5 ± 2,0 (2,2)
IMP 6	1,8 ± 0,1 (5,5)	1,9 ± 0,2 (10,5)	33,1 ± 0,6 (1,8)	33,6 ± 0,4 (1,2)	42,7 ± 0,6 (1,4)	44,1 ± 0,3 (0,7)
NAC 1	23,1 ± 1,1 (4,8)	22,7 ± 1,0 (4,4)	9,4 ± 0,8 (8,5)	8,2 ± 0,4 (4,9)	365 ± 12 (3,3)	366 ± 6 (1,6)
NAC 2	< LD	< LD	22,1 ± 1,1 (5,0)	21,4 ± 1,1 (5,1)	101 ± 4 (4,0)	99 ± 6 (6,1)

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

Com relação às concentrações de Cd, Cr e Pb, foi aplicado o teste estatístico t pareado para um limite de confiança de 95 %, pelo qual foi possível verificar que não há diferenças significativas entre os resultados encontrados, atestando assim que ambos os métodos de preparo de amostras podem ser utilizados com segurança. Apesar de haver uma maior preocupação com o método de amostragem de suspensão em relação a estabilização, este mostrou-se mais preciso do que o método baseado na decomposição ácida, visto que a média entre os RSD's foram de 3,8 e 4,6 % para as suspensões e decomposições ácidas, respectivamente.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 19, a amostra IMP 2 é a que apresentou a maior concentração de Cd, que trata-se de uma caneca contendo desenhos coloridos em sua superfície. Esse analito está presente em pigmentos que são utilizados para a decoração das louças, o qual pode ter origem a partir de sulfeto ou seleneto (CdS ou CdSe, respectivamente) (ANGLOS, 2001; CLARK, 2002). Já as amostras IMP 5 e NAC 2 apresentaram concentrações inferiores ao LD e LQ, respectivamente.

Para o Cr, a amostra IMP 5 merece destaque por possuir a maior concentração, em relação as demais amostras apresentadas na Tabela 19, a qual trata-se de uma caneca de coloração preta. Esse elemento tem origem principalmente dos cromatos, os quais fazem parte da composição de diversos tipos de pigmentos, incluindo o de coloração preta (BONDIOLI, MANFREDINI, OLIVEIRA, 1998; CLARK, 2002).

Com relação ao Pb, as amostras IMP 2 e 3 foram as que apresentaram resultados muito superiores as demais, as quais são canecas contendo desenhos bem coloridos em sua superfície. Esse analito pode ser oriundo de fundentes utilizados na preparação dos esmaltes, os quais são conhecidos como plúmbicos e tem como exemplo o PbO. Seu uso torna-se vantajoso para a indústria cerâmica, pois esse fundente não requer elevadas temperaturas, tendo como consequência uma diminuição nos custos de produção, pois são necessários menos combustível para a queima. Além disso, esteticamente se tem um ganho com o uso desse óxido, pois é possível obter louças com maior brilho. Esse elemento também pode estar presente em diversos pigmentos, na forma de cromato, sulfato, carbonato e entre outras (ANGLOS, 2001; ANZANO et al., 2009; BARACHO et al., 2012; CLARK, 2002; DOU, 2014; EPPLER, 2002; LIN et al., 2011; SADEK et al., 2012).

A presença desses metais potencialmente tóxicos em louças cerâmicas pode não ser apenas oriundos de fundentes ou pigmentos, conforme discutido

anteriormente, mas também por conta de impurezas contidas em matérias primas, as quais podem ser oriundas de localidades contaminadas ou ser misturadas com diferentes tipos de resíduos. Isso pode levar a um aumento expressivo na concentração de elementos indesejáveis, o que impossibilita o uso dessas matérias primas para fabricação de peças cerâmicas, principalmente as que são destinadas ao preparo de alimentos. Além disso, durante a produção industrial também pode haver contaminações, o que requer uma fiscalização a fim de obter louças com o mínimo de impurezas possíveis (CHRISTOFOLETTI et al., 2003; MENEZES, NEVES, FERREIRA, 2002; SOUZA et al., 2000).

Dando continuidade aos estudos para avaliação da exatidão, não foi possível a utilização de CRM, pois não há disponível em nosso laboratório alguma amostra com características semelhantes as cerâmicas. Sendo assim, foram realizados testes de adição e recuperação dos analitos em três níveis de concentrações e em três amostras de cerâmica (IMP 1, IMP 6 e NAC 2), para ambos os métodos de preparo. Os resultados obtidos para a concentração total (amostra + adição) estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Concentrações de Cd, Cr e Pb obtidas em amostras de cerâmica, após a adição de três diferentes concentrações (n =3).

Adições ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concentração, $\bar{x} \pm \text{sd}$, mg g^{-1} (RSD, %)											
	IMP 1				IMP 6				NAC 2			
	Decomposição Ácida	Rec. (%)	Suspensão	Rec. (%)	Decomposição Ácida	Rec. (%)	Suspensão	Rec. (%)	Decomposição Ácida	Rec. (%)	Suspensão	Rec. (%)
Determinação de Cd												
0	0,75 \pm 0,07 (9,3)	-	0,74 \pm 0,04 (5,4)	-	1,9 \pm 0,2 (10,5)	-	1,8 \pm 0,1 (5,5)	-	< LD	-	< LD	-
2	2,7 \pm 0,1 (3,7)	99,6	2,7 \pm 0,2 (7,4)	96,0	3,9 \pm 0,5 (12,8)	101,0	3,8 \pm 0,1 (2,6)	97,3	2,2 \pm 0,1 (4,5)	108,8	2,0 \pm 0,1 (5,0)	100,0
4	4,6 \pm 0,2 (4,3)	95,7	4,6 \pm 0,3 (6,5)	95,7	6,0 \pm 0,1 (1,7)	102,8	5,7 \pm 0,2 (3,5)	96,5	4,2 \pm 0,3 (7,1)	98,1	4,1 \pm 0,2 (4,9)	103,2
6	6,8 \pm 0,1 (1,5)	100,1	7,0 \pm 0,1 (1,4)	103,9	7,6 \pm 0,7 (9,2)	94,9	8,1 \pm 0,1 (1,2)	104,4	6,3 \pm 0,8 (12,7)	104,4	6,0 \pm 0,3 (4,7)	99,1
Determinação de Cr												
0	7,1 \pm 0,1 (1,4)	-	6,7 \pm 0,2 (3,0)	-	33,6 \pm 0,4 (1,2)	-	33,1 \pm 0,6 (1,8)	-	21,4 \pm 1,1 (5,1)	-	22,1 \pm 1,1 (5,0)	-
5	12,2 \pm 0,4 (3,3)	100,4	12,2 \pm 0,5 (4,1)	110,4	38,8 \pm 1,4 (3,6)	103,1	38,4 \pm 0,1 (0,3)	105,3	26,6 \pm 0,1 (0,4)	105,0	26,7 \pm 0,3 (1,1)	91,8
15	22,0 \pm 1,6 (7,3)	98,9	21,4 \pm 1,6 (7,5)	97,9	48,7 \pm 1,6 (3,3)	100,7	46,9 \pm 0,5 (1,1)	92,1	36,5 \pm 1,0 (2,7)	100,8	36,1 \pm 0,6 (1,7)	93,0
30	35,0 \pm 2,4 (6,8)	92,9	33,8 \pm 1,8 (5,3)	90,2	64,3 \pm 1,2 (1,9)	102,2	64,8 \pm 2,5 (3,8)	105,7	52,2 \pm 4,5 (8,6)	102,9	49,8 \pm 4,3 (8,6)	92,4
Determinação de Pb												
0	100,2 \pm 6,0 (6,0)	-	99,2 \pm 4,0 (4,0)	-	44,1 \pm 0,3 (0,7)	-	42,7 \pm 0,6 (1,4)	-	99,4 \pm 5,6 (5,6)	-	101,2 \pm 4,3 (4,2)	-
20	121,8 \pm 2,9 (2,4)	108,4	118,8 \pm 5,0 (4,2)	98,4	62,3 \pm 0,7 (1,1)	91,3	63,3 \pm 2,0 (3,2)	102,8	119,1 \pm 2,3 (1,9)	98,6	121,4 \pm 2,4 (2,0)	101,2
40	140,2 \pm 0,4 (0,3)	100,2	141,0 \pm 5,7 (4,0)	104,7	84,4 \pm 1,6 (1,9)	100,8	83,4 \pm 3,8 (4,6)	101,6	135,5 \pm 1,7 (1,2)	90,3	143,5 \pm 2,6 (1,8)	106,0
60	154,5 \pm 1,9 (1,2)	90,6	163,4 \pm 0,1 (0,1)	107,0	103,8 \pm 0,6 (0,6)	99,5	105,9 \pm 3,3 (3,1)	105,3	158,2 \pm 0,9 (0,6)	98,1	164,4 \pm 8,0 (4,9)	105,4

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

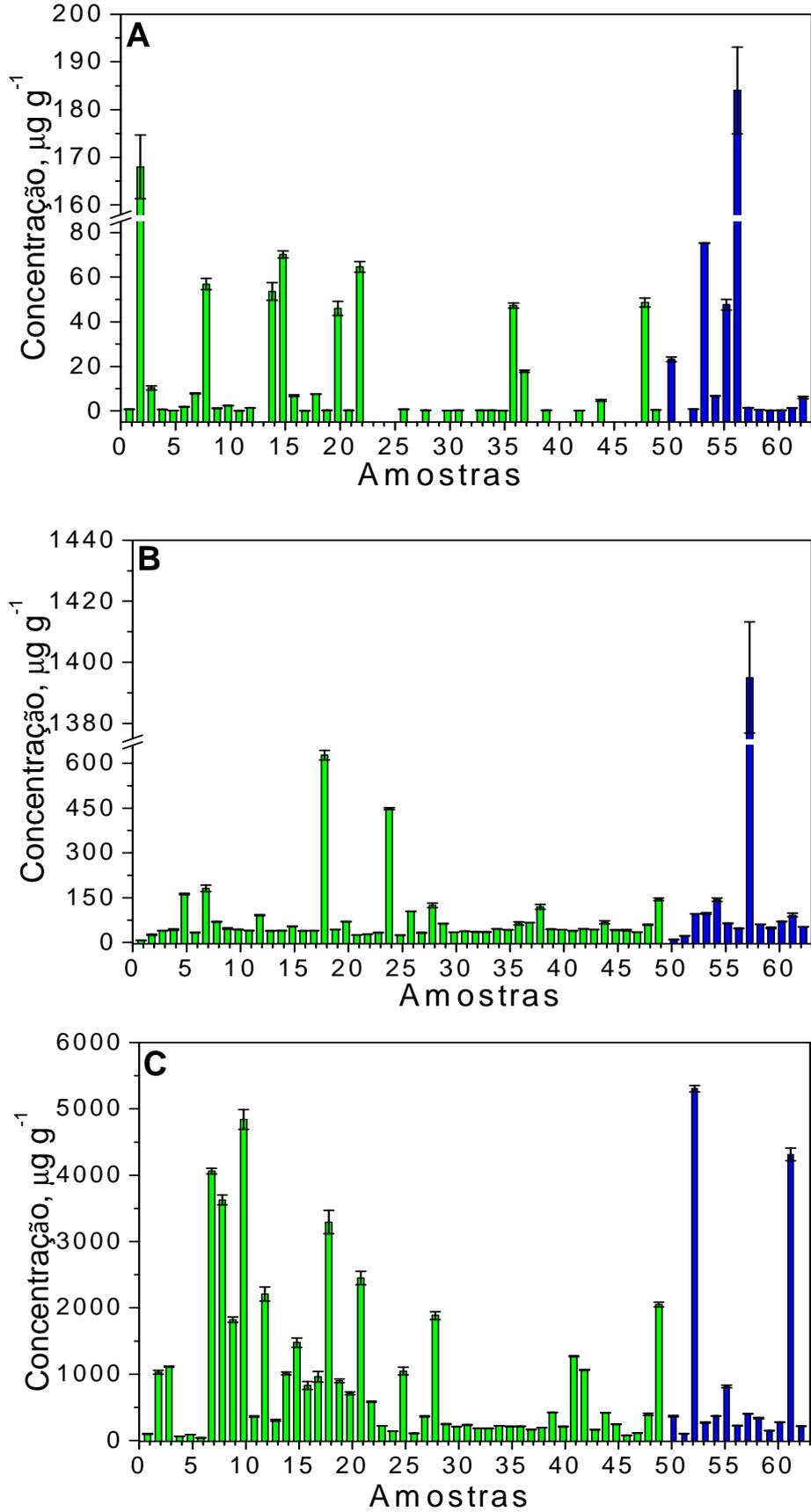
Como resultados desse teste, foram obtidas ótimas recuperações, as quais ficaram em geral em uma faixa de 90,2 a 110,4 e de 90,3 a 108,8 % para o método de amostragem de suspensão e decomposição ácida, respectivamente. Isso mostra a exatidão de ambos os métodos propostos, podendo então serem empregados para o controle desses metais em amostras de louças cerâmicas.

7.9. Aplicação do método de suspensão para determinação das concentrações de Cd, Cr e Pb nas amostras de cerâmica

Após a avaliação da exatidão, o método de suspensão foi aplicado para mais 54 amostras de louças cerâmicas, das quais 43 são importadas (identificadas como IMP 7-49) e 11 são nacionais (identificadas como NAC 3-13). Os resultados de concentrações obtidos para Cd, Cr e Pb estão apresentados no Apêndice B.

Para uma melhor visualização dos resultados e comparação entre as amostras importadas e nacionais, foi construído um gráfico para cada elemento, conforme apresentado na Figura 30.

Com relação aos gráficos, as amostras estão identificadas em ordem numérica crescente, ou seja, a faixa de 1 a 49 representa as importadas, enquanto que as nacionais estão a partir da 50 até a 62.



De acordo com os resultados apresentados no Apêndice B e na Figura 30, a concentração obtida para Cd foi inferior ao LD em 14 amostras, as quais todas tratam-se de cerâmicas importadas. Para 5 amostras (4 importadas e 1 nacional), a concentração obtida foi superior ao LD, porém inferior ao LQ, ou seja, inferior a $0,21 \mu\text{g g}^{-1}$. Em outras 12 amostras (9 importadas e 3 nacionais), o valor quantificado foi superior ao LQ e menor que $1 \mu\text{g g}^{-1}$, que pode ser considerada uma baixa concentração se comparado com os valores obtidos para os demais analitos estudados. Entretanto, 10 amostras apresentam elevadas concentrações desse analito, sendo superior a $20 \mu\text{g g}^{-1}$, com destaque para a NAC 7 que registrou um valor de aproximadamente $184 \mu\text{g g}^{-1}$. Conforme já discutido anteriormente, esse analito se faz presente em pigmentos utilizados para decoração das louças, o que justifica a sua elevada concentração nessa amostra, a qual trata-se de uma caneca de coloração vermelha. Segundo JANSEN, LETSCHERT (2000), ainda é possível encontrar Cd nessa cor, apesar de já haver estudos mostrando alternativas ao uso desse tipo de pigmento. A indústria utiliza tintas à base de Cd por apresentar durabilidade e um intenso brilho após a sua aplicação, além de dispor de uma ampla faixa de cores, desde o amarelo até o marrom, passando pelo vermelho e laranja (BARREDA et al., 2013).

Para Cr, a maioria das amostras apresentaram concentrações próximas, ficando entre uma faixa de 24 a $70 \mu\text{g g}^{-1}$. Entretanto, para 13 amostras (8 importadas e 5 nacionais) esse valor foi superior a $90 \mu\text{g g}^{-1}$, com destaque para a NAC 8 que apresentou uma concentração de $1.395 \mu\text{g g}^{-1}$, que é muito superior ao registrado pelas demais amostras. Essa amostra trata-se de uma caneca de coloração preta, sendo esse pigmento o possível motivo do elevado teor desse analito, uma vez que há relatos na literatura mostrando a presença de Cr em tintas dessa cor (BONDIOLI, MANFREDINI, OLIVEIRA, 1998; GAZULLA et al., 2007).

Na determinação de Pb, foram obtidas concentrações elevadas para todas as amostras avaliadas, sendo que o menor valor registrado é de aproximadamente $78 \mu\text{g g}^{-1}$ para a IMP 46. Para 16 amostras (14 importadas e 2 nacionais), o valor quantificado foi superior a $1.000 \mu\text{g g}^{-1}$, chegando a concentrações próximas a $5.000 \mu\text{g g}^{-1}$, como para a IMP 10 e NAC 3. Conforme discutido anteriormente, tanto os pigmentos como os fundentes contribuem para a presença desse analito, o que explica as elevadas concentrações obtidas. Isso torna-se preocupante do ponto de vista da segurança alimentar, pois com elevados teores de metais potencialmente tóxicos, maior é a

probabilidade de migração para os alimentos e, conseqüentemente, levar a uma contaminação humana.

Para os três analitos avaliados, a média entre os resultados de concentração foi superior para as amostras nacionais, sendo equivalente a 28,9, 169,0 e 1.011,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cd, Cr e Pb, respectivamente. Para as amostras importadas, esses valores são de 17,8, 75,3 e 901,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cd, Cr e Pb, respectivamente. Apesar disso, é evidente a necessidade de haver o monitoramento do teor desses elementos potencialmente tóxicos em louças cerâmicas, independente da sua nacionalidade.

7.10. Resultados das concentrações de Cd, Cr e Pb lixiviada das amostras de cerâmica

O método de lixiviação não foi aplicado para todas as 62 amostras de cerâmicas, pois algumas amostras apresentaram concentrações baixas dos analitos, o que refletiria em um baixo teor do elemento lixiviado, dificultando a sua detectabilidade. Para isso foi necessário adotar um critério para seleção, o qual consistiu em analisar apenas as amostras que apresentaram concentrações igual e superior à média geral de cada analito. Essas médias consistem em 20,6, 94,9 e 924,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cd, Cr e Pb, respectivamente, as quais foram calculadas a partir dos valores obtidos para todas as amostras preparadas pelo método de suspensão, conforme a Tabela 19 e o apêndice B. Sendo assim, foram selecionadas 12 (8 importadas e 4 nacionais), 12 (8 importadas e 4 nacionais) e 19 (17 importadas e 2 nacionais) amostras de louças cerâmicas para a determinação da concentração lixiviada de Cd, Cr e Pb, respectivamente.

O procedimento utilizado é o descrito pela ASTM e CCPSA, em que a amostra fica imersa em uma solução de CH_3COOH 4,0 % v/v por um período de 24 horas, conforme mostrado na Figura 31. Os valores obtidos para esse estudo estão apresentados no Apêndice C.



Figura 31 – Fragmentos cerâmicos imersos em uma solução de CH_3COOH para posterior avaliação da concentração lixiviada de Cd, Cr e Pb.

Para os resultados obtidos nesse estudo de lixiviação, foram construídos gráficos para uma melhor visualização e comparação entre as amostras importadas e nacionais. Além disso, foi traçada uma linha em todos os gráficos, a qual identifica o limite máximo permitido por legislação.

Esses gráficos estão apresentados na Figura 32, no qual as amostras encontram-se identificadas em ordem numérica crescente, com uma faixa de 1 a 49 que representa as importadas e de 50 a 62 referente as cerâmicas nacionais.

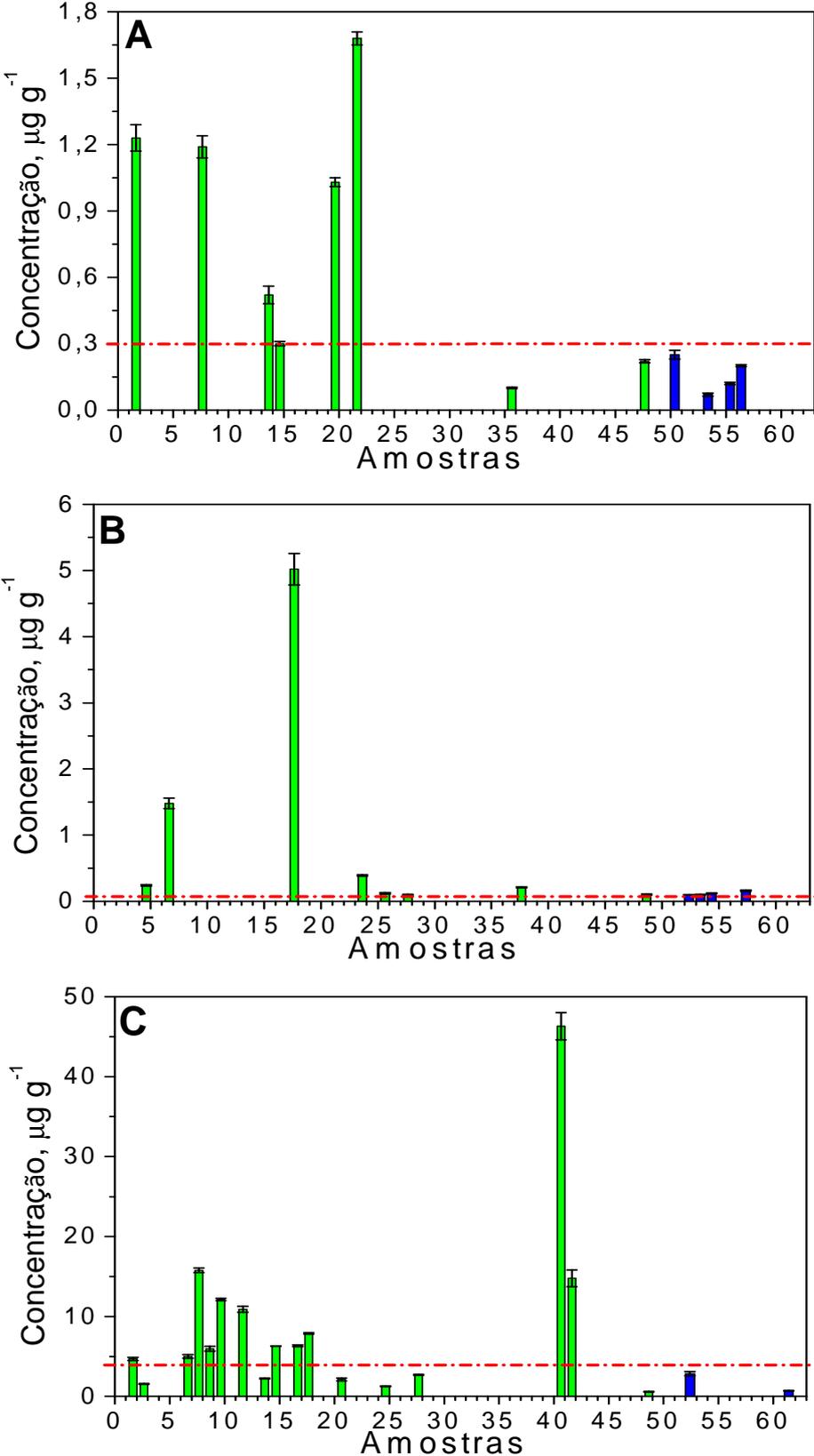


Figura 32 – Resultados de concentração lixiviada obtidos para (A) Cd, (B) Cr e (C) Pb por GF AAS em amostras de cerâmica importadas (verde) e nacionais (azul). A faixa em vermelho representa os limites máximos permitidos pela legislação.

A migração dos metais ocorre a partir de um ataque químico na superfície da peça cerâmica, por meio de uma reação ácido-base. Para isso, é fundamental a utilização de uma solução lixiviante com baixo pH, a fim de haver uma troca iônica, ou seja, os metais presentes na cerâmica migram e são dissolvidos na solução ácida, enquanto que íons H^+ são transferidos e irão preencher a deficiência de cátions na estrutura (DEMONT et al., 2012).

Conforme os valores apresentados no Apêndice C e na Figura 32, o teor lixiviado para Cd foi inferior a 1 % do valor total para a maioria das amostras. Contudo, teores de lixiviação superior a 2 % foram obtidas para três amostras de cerâmicas importadas: IMP 8, 20 e 22. Considerando a categoria 2 para o limite máximo permitido para migração de metais a partir de louças cerâmicas para os alimentos, o qual é estabelecida pela ANVISA e publicada como portaria de número 27 em 1996 (ANVISA, 1996), o valor permitido para Cd é de até $0,3 \mu g g^{-1}$. De acordo com os resultados obtidos, cinco amostras analisadas apresentaram concentração superior ao limite máximo estabelecido para Cd, as quais todas são de origem importada.

Na lixiviação de Pb, a grande maioria das amostras não apresentaram lixiviação superior a 1 % da concentração total. Entretanto, a amostra IMP 41 destaca-se das demais, pois foi obtido um elevado valor lixiviado, de aproximadamente $46,0 \mu g g^{-1}$, o que corresponde a 3,6 % da sua concentração total. De acordo com o valor limite estabelecido pela ANVISA (ANVISA, 1996), é permitido uma concentração lixiviada para Pb de até $4,0 \mu g g^{-1}$. Com base nos resultados obtidos, onze amostras apresentaram valores superiores a esse limite tolerável, as quais também tratam-se todas de fabricação importada.

Com relação à determinação de Cr, através dos resultados foi possível observar que não há uma grande lixiviação desse metal, pois para todas as amostras avaliadas esse teor não ultrapassou 1 % da concentração total presente nas cerâmicas. Não há uma regulamentação que expresse o valor máximo permitido para a lixiviação desse analito a partir de amostras cerâmicas, mas o MERCOSUL estabelece valores referentes a migração de Cr em embalagens plásticas destinadas a estar em contato com alimentos (MERCOSUL, 2010). Segundo essa normativa, o valor permitido na lixiviação é de no máximo $0,05 \mu g g^{-1}$, o que desqualificaria todas as amostras de louças cerâmicas analisadas, se esse nível fosse adotado.

Para esse estudo de lixiviação, uma quantidade de 42, 100 e 58 % do total das amostras analisadas, para determinação de Cd, Cr e Pb, respectivamente,

apresentaram concentrações superior ao permitido por legislação. Como tratam-se de louças cerâmicas de mesa para uso doméstico, é extremamente preocupante a possibilidade de lixiviação dessas concentrações para os alimentos, colocando em risco a saúde humana através de uma contaminação por esses metais de caráter potencialmente tóxico.

De acordo com o estudo realizado por YOSHIMURA, CAMARGO, PORTELA (2005a), a indústria cerâmica é capaz de minimizar a lixiviação desses metais, pois conforme o aumento da temperatura de queima, que é empregada durante a fabricação da peça cerâmica, há uma tendência de diminuição da concentração lixiviada. Além disso, algumas condições do meio também podem influenciar no teor de analito extraído, pois segundo o relatado por ABOU-ARAB (2001), DONG et al. (2014) e LIN et al. (2014), uma maior concentração é obtida com o decréscimo do pH e com o aumento da temperatura da solução lixiviante.

No estudo realizado por SHEETS, TURPEN, HILL (1996), a solução lixiviante foi aquecida, juntamente com a louça cerâmica, em um forno micro-ondas caseiro por um tempo de 2 e 5 min para posterior determinação de Pb. Segundo esses autores, ocorre uma lixiviação considerável através desse procedimento, porém em uma concentração menor quando comparada com uma solução deixada em repouso por 24 horas a temperatura ambiente.

Para estudo de lixiviação, geralmente são utilizados os ácidos acético, cítrico ou láctico, os quais simulam o pH de alguns alimentos. Entretanto, a literatura reporta estudos em que utilizam diretamente produtos alimentícios, os quais ficam em contato com a louça cerâmica para posteriormente serem analisadas. Sendo assim, para a determinação da concentração lixiviada dos metais, geralmente é necessário realizar uma etapa de preparo das amostras de alimentos, como por exemplo uma decomposição ácida, para que seja obtida uma solução compatível para introdução em uma técnica instrumental de análise.

No estudo realizado por MOHAMED, CHIN, POK (1995), foi determinada a concentração lixiviada de Pb em amostras de suco de frutas, molho de tomate e de soja. Em outro estudo, conforme relatado por SHEETS (1997), além de amostras de suco de frutas, também foi avaliada a lixiviação de Pb, Cd e Zn em amostras de leite contendo baixo teor de lactose. De acordo com VEGA et al. (2011), foram avaliadas as amostras de molho de tomate e purê de grão de bico, para posterior determinação da concentração lixiviada de Cd, Co e Pb. Em todos esses estudos mencionados, os

autores relatam que a concentração dos analitos que migraram para os alimentos foi considerável, o que é extremamente preocupante devido a possibilidade de contaminação humana.

Também foi realizado um estudo para avaliar a lixiviação sequencial, durante três dias, para a determinação de Cd, Cr e Pb. Sendo assim, foram selecionadas duas amostras para cada analito, adotando como critério a quantidade de amostra disponível. O procedimento experimental é idêntico ao do estudo anterior, em que a amostra permanece em repouso por 24 horas em uma solução de CH₃COOH. Em seguida, alíquotas foram retiradas para análise por GF AAS e a solução lixivante foi renovada, ou seja, foram mantidos os fragmentos cerâmicos e imersos em uma nova solução de CH₃COOH, a qual foi mantida em repouso por mais 24 horas. Após esse período, um novo ciclo foi realizado por mais 24 horas, totalizando um tempo de 72 horas (3 dias). Em comparação a esse procedimento, em outro frasco foi avaliada a lixiviação após 72 horas contínuas, sem haver troca de soluções a cada 24 horas. Os resultados obtidos para esse procedimento experimental estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Avaliação de lixiviação sequencial e contínua de Cd, Cr e Pb em amostras de cerâmica.

Amostra	Tempo	Concentração Lixiviada $\bar{x} \pm sd, \mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)	% lixiviado
Determinação de Cd			
IMP 20	24 h – 1º dia	1,31 ± 0,06 (4,6)	2,84 ± 0,13
	48 h – 2º dia	0,24 ± 0,01 (5,3)	0,53 ± 0,03
	72 h – 3º dia	0,19 ± 0,01 (5,6)	0,41 ± 0,02
	72 h - Contínuas	3,12 ± 0,08 (2,5)	6,77 ± 0,17
IMP 48	24 h – 1º dia	0,35 ± 0,03 (8,7)	0,72 ± 0,06
	48 h – 2º dia	0,07 ± 0,001 (1,9)	0,15 ± 0,003
	72 h – 3º dia	0,06 ± 0,005 (7,7)	0,12 ± 0,01
	72 h - Contínuas	0,45 ± 0,01 (2,9)	0,92 ± 0,03

(continuação)

Amostra	Tempo	Concentração Lixiviada $\bar{x} \pm sd, \mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)	% lixiviado
Determinação de Cr			
IMP 26	24 h – 1º dia	0,13 ± 0,006 (4,4)	0,12 ± 0,006
	48 h – 2º dia	0,015 ± 0,0002 (1,1)	0,015 ± 0,0002
	72 h – 3º dia	0,015 ± 0,001 (8,3)	0,014 ± 0,001
	72 h - Contínuas	0,20 ± 0,003 (1,8)	0,19 ± 0,003
NAC 4	24 h – 1º dia	0,08 ± 0,006 (7,9)	0,08 ± 0,006
	48 h – 2º dia	0,008 ± 0,0007 (8,5)	0,008 ± 0,0007
	72 h – 3º dia	0,006 ± 0,0003 (6,0)	0,006 ± 0,0003
	72 h - Contínuas	0,25 ± 0,003 (1,3)	0,26 ± 0,004
Determinação de Pb			
IMP 17	24 h – 1º dia	7,3 ± 0,2 (2,7)	0,76 ± 0,02
	48 h – 2º dia	1,10 ± 0,07 (6,3)	0,11 ± 0,01
	72 h – 3º dia	0,97 ± 0,05 (4,8)	0,10 ± 0,005
	72 h - Contínuas	15,4 ± 0,6 (3,9)	1,61 ± 0,06
IMP 41	24 h – 1º dia	52,1 ± 1,0 (1,9)	4,10 ± 0,08
	48 h – 2º dia	9,4 ± 0,5 (5,3)	0,74 ± 0,04
	72 h – 3º dia	7,1 ± 0,1 (1,4)	0,55 ± 0,005
	72 h - Contínuas	111 ± 4 (3,6)	8,71 ± 0,32

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 21, é possível observar que para todos os analitos há um decréscimo na concentração ao longo dos três dias de lixiviação. Isso representa que apesar da maior lixiviação ser registrada para o primeiro ataque ácido, os metais potencialmente tóxicos ainda podem migrar, das louças cerâmicas para os alimentos, ao longo do tempo. Para Cd, ambas as amostras apresentaram concentrações lixiviadas superiores ao limite máximo estabelecido pela ANVISA, mas apenas nas primeiras 24 horas. Isso também foi observado para o Cr, em que a partir do segundo dia, o valor lixiviado é inferior ao limite tolerável pelo MERCOSUL. Já para Pb, apenas a amostra IMP 17 apresentou concentrações lixiviadas aceitáveis a partir do segundo dia, a qual é inferior ao valor máximo permitido

pela ANVISA. Já a segunda amostra, IMP 41, apresentou teores elevados e superiores ao tolerável nos três dias avaliados, o que reflete em um grande risco de contaminação humana, não só nas primeiras horas, mas ao longo de vários dias de uso das louças cerâmicas.

Através do outro procedimento, foi possível observar que a solução que permaneceu em contato com a louça durante os três dias contínuos (72 h), apresentou maior concentração dos analitos lixiviados, superior ao somatório dos três dias realizados separadamente para a maioria das amostras, com exceção da amostra IMP 48 na determinação de Cd. Isso mostra que se o alimento for armazenado em louça de cerâmica por várias horas contínuas, há uma maior probabilidade de lixiviar uma elevada concentração de metais potencialmente tóxicos.

Estudo semelhante foi realizado por YOSHIMURA, CAMARGO, PORTELA (2005b), no qual também foram avaliadas a concentração de vários analitos, após as amostras passarem por um ciclo contínuo e sequencial de lixiviação. Para a maioria dos elementos investigados, os resultados obtidos pelos autores foram semelhantes aos apresentados nessa parte experimental, com uma maior concentração lixiviada nas primeiras 24 horas do ciclo sequencial. Para o estudo do ciclo contínuo, conforme há o acréscimo do tempo de contato entre a amostra e a solução lixiviante, há um aumento da concentração dos metais extraídos.

Através dos resultados obtidos, fica evidente que deve haver uma atenção maior por parte de órgãos fiscalizadores com relação as louças cerâmicas, pois a maioria das pessoas não tem nenhum tipo de preocupação no momento da compra e no uso desses utensílios domésticos. Com isso, podem estar prejudicando a sua saúde através da ingestão de alimentos contaminados, os quais lixiviam metais potencialmente tóxicos oriundos dessas louças.

Parte Experimental 3:

Uso das técnicas de LIBS e MIP OES para determinações multielementares em amostras de louças cerâmicas.

8. Materiais e métodos

8.1. Instrumentação

Primeiramente foram realizadas determinações multielementares de forma qualitativa com a técnica de LIBS, o qual foram identificados os elementos presentes na massa e superfície das louças cerâmicas. Essas análises foram possíveis através do projeto casadinho, número 552197/2011-4, o qual firmou uma parceria entre a Universidade Federal de Pelotas (UFPel) e Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). A Figura 33 mostra o equipamento de LIBS utilizado, o qual foi construído pelo Grupo de Instrumentação e Automação em Química Analítica (GIA) da UNICAMP.



Figura 33 – Fotografia do equipamento LIBS utilizado.

Foi utilizado um laser pulsado de Nd:YAG 1.064 nm (Quantel, Brio, Austrália) com frequência de 20 Hz, gerando pulsos com duração de 5,5 ns e energia ajustada para 50 mJ/pulso. O feixe de laser é refletido por um espelho dicróico (Ealing Electron-Optics) posicionado a 45 ° e, em seguida, é focalizado sobre a amostra através de uma lente de fluoreto de cálcio (Ealing Electron-Optics) de 10 cm de distância focal. A distância entre a lente focalizadora e a amostra foi fixada em 9,7 cm, a fim de evitar a formação do plasma na atmosfera acima da amostra.

Os fragmentos cerâmicos que foram analisados continham imperfeições em suas dimensões, o que dificultava o seu posicionamento sobre o suporte de amostra. Para contornar esse inconveniente, foi utilizada uma esponja macia sob a amostra, além de uma plataforma, contendo um orifício central de aproximadamente 5 mm x 10 mm de dimensão, posicionada sobre a amostra. Com esse sistema, o alinhamento do laser foi ajustado uma única vez e não a cada troca de amostras, visto que as amostras cerâmicas possuíam diferentes espessuras. A Figura 34 mostra como foi montado o suporte de amostras para as análises.

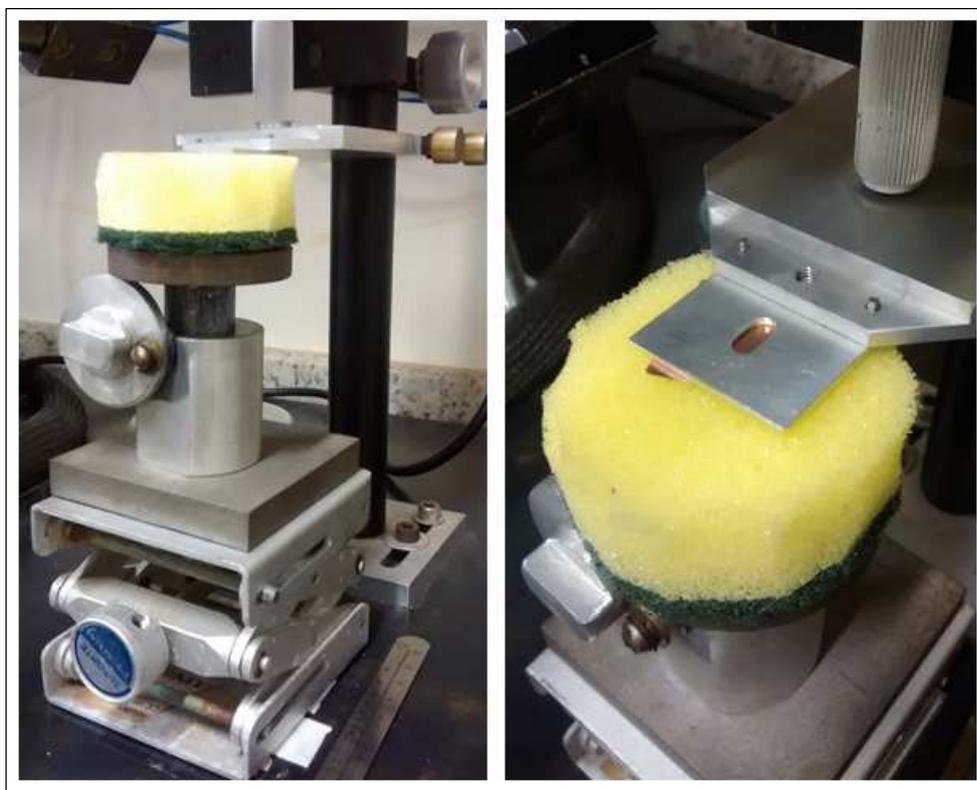


Figura 34 – Suporte de amostras utilizado nas análises por LIBS.

A radiação emitida a partir do micro plasma é coletada e centrada por uma lente até a entrada de uma fibra ótica (CeramOptec) de 100 µm de diâmetro interno e faixa espectral de operação entre 160 a 1.200 nm, a qual é responsável em transportar essa radiação até um policromador *echelle* (Mechelle 5.000, Andor Technology). Em seguida, o espectro de emissão é adquirido através de uma câmara com dispositivo de carga acoplada intensificado (ICCD) com 1.024 x 1.024 pixels (iStar DH 734, Andor Technology) e armazenado em um computador. A faixa espectral obtida é de 200,0 a 900,0 nm, com uma resolução de 0,04 nm.

Para realizar o alinhamento entre a lente coletora e o local de formação do plasma na amostra, foi utilizado um laser contínuo de radiação vermelha em 650 nm. A verificação desse alinhamento foi realizada com análises de uma placa de cobre, monitorando uma linha desse analito (324,75 nm) com observações da variação da intensidade de emissão.

Para as determinações qualitativas, foram identificados alguns analitos ao longo da faixa de comprimento de onda a partir dos espectros de emissão obtidos por LIBS. A Tabela 22 apresenta os analitos determinados e seus respectivos comprimentos de onda, os quais referem-se às linhas de emissão com intensidades mais acentuadas.

Tabela 22 – Linhas de emissão utilizadas na identificação dos analitos em amostras de louças cerâmicas utilizando a técnica de LIBS.

Analito	Nox	Linha de Emissão (nm)
Al	I	265,25; 266,04; 394,40; 396,15
Ba	I	553,54
	II	455,40; 493,40
Ca	I	318,07; 422,67; 428,30; 430,25; 430,77; 431,86
	II	315,89; 393,37; 396,85
Cd	I	340,36; 346,62; 361,05; 467,81; 479,99; 508,58
Co	I	340,51; 341,23
Cr	I	357,87; 359,35; 360,53; 425,43; 427,48; 428,97
	II	267,71; 283,56; 284,32; 284,98
Cu	I	312,61; 324,31; 324,75; 327,40; 330,79

(continuação)

Analito	Nox	Linha de Emissão (nm)
Fe	I	258,41; 302,05; 361,88; 374,29; 381,94; 383,42; 407,66; 413,20
	II	259,94; 260,65; 261,19; 261,38; 262,57; 263,13; 274,93
K	I	404,41; 404,72; 693,88; 766,49; 769,90
Li	I	610,36; 670,77
Mg	I	285,21; 309,29; 517,26; 518,36
	II	279,55; 280,27
Mn	I	370,61; 380,67; 383,44; 401,81; 403,07; 404,13
	II	257,61; 260,57
Na	I	588,99; 589,59
Pb	I	283,30; 363,96; 368,35; 373,99; 405,78
Si	I	250,69; 251,61; 251,92; 252,41; 252,85; 288,16; 390,55
Ti	II	334,19; 334,94; 336,12; 337,28; 338,37
Zn	I	213,86; 330,25; 334,50; 636,23
Zr	I	468,78; 471,01; 477,23; 481,56
	II	339,20; 343,82

Para análise de todas as amostras cerâmicas por LIBS, foram adotados tempos de atraso e integração de 1 ms. Além disso, foi realizado um acúmulo de 5 pulsos para a geração de cada espectro, a fim de obter sinais bem definidos para posteriores interpretações.

Para avaliar a profundidade da cratera formada na superfície das amostras, após os acúmulos de pulsos de laser na análise por LIBS, foi utilizado uma microscópio eletrônico de varredura da marca Joel, modelo J6360 LV (Tóquio, Japão). Para isso, as amostras foram fixadas em um suporte de alumínio através de uma fita condutora dupla face e, em seguida, foi revestida com uma camada de ouro usando um sistema de metalização Bal-Tec, modelo MD20.

Para as determinações multielementares quantitativas, foi utilizado um MIP OES da Agilent, modelo 4.200 (Melbourne, Austrália), equipado com um nebulizador OneNeb, uma câmara de nebulização ciclônica de PTFE e uma bomba peristáltica com uma tubulação para aspirar a amostra (diâmetro interno de 0,38 mm) e outra para o descarte do resíduo (diâmetro interno de 1,65 mm). O plasma foi mantido com gás

nitrogênio a partir do ar atmosférico, que é obtido através de um gerador de nitrogênio da Agilent, modelo 4.107 (Melbourne, Austrália), com vazões de 20 e 1,5 L/min para o gás de plasma e auxiliar, respectivamente.

Para cada análise das amostras de louças cerâmicas, um tempo de 15 segundos foi ajustado para aspirar as soluções, seguido de uma estabilização do plasma por mais 15 segundos. Todas as medidas foram realizadas em triplicata, com um tempo de integração de 3 segundos e velocidade da bomba peristáltica de 15 rpm. Os sinais de fundo foram corrigidos de forma automática, por meio de subtração entre espectros do branco e de amostras. Demais parâmetros operacionais estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Condições operacionais para determinações multielementares utilizando MIP OES.

Analito	Comprimento de onda (nm)	Posição de visualização do plasma (mm)	Vazão de Nebulização (L min ⁻¹)
Al	396,152	-10	1,00
Ba	455,403	10	0,65
Ca	393,366	10	0,60
Cd	228,802	10	0,55
Co	340,512	0	0,65
Cr	425,433	-10	0,95
Cu	324,754	0	0,60
Fe	371,993	0	0,75
K	766,491	10	1,00
Li	670,784	0	1,00
Mg	285,213	10	0,70
Mn	403,076	0	0,85
Na	588,995	0	1,00
Ni	352,454	0	0,60
Pb	405,781	-10	0,70
Ti	334,941	10	0,60
Zn	213,857	0	0,55

Para as determinações quantitativas utilizando o MIP OES, as amostras de louças cerâmicas necessitaram passar por um processo de moagem, peneiramento e pesagem, conforme já descrito na primeira parte experimental.

Para os procedimentos de decomposição ácida, foi utilizado um bloco digestor, modelo MA 850 (Marconi, Brasil), e um banho ultrassônico modelo Elmasonic S 40 H (Elma, Alemanha).

8.2. Materiais e reagentes

Os reagentes utilizados nesse estudo foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água desionizada, a qual é obtida através de um sistema de destilação e desionização, conforme já descrito na primeira parte experimental. As soluções de calibração para as análises em MIP OES foram preparadas em meio de HNO_3 5 % v/v, a partir da diluição de uma solução estoque multielementar número 6 para ICP (Sigma Aldrich, Alemanha) contendo 100 mg L^{-1} para todos os analitos investigados.

Para a decomposição ácida das amostras de louças cerâmicas, foi utilizado HF 40 % m/m (Vetec, Brasil) e HNO_3 65 % m/m (Vetec, Brasil), o qual foi bidestilado abaixo do seu ponto de ebulição em um destilador de quartzo MA-075 (Marconi, Brasil).

8.3. Amostras e procedimentos de preparo

Para as determinações multielementares qualitativas por LIBS, foram utilizadas 100 amostras, enquanto que para as análises quantitativas por MIP OES foram avaliadas 101 amostras. Todas as cerâmicas foram adquiridas em comércio de Pelotas/RS e Campinas/SP, sendo 51 de fabricação importada e 50 nacionais. Essas amostras foram denominadas como: IMP 1 a 51 e NAC 1 a 50, as quais tratam-se de canecas, xícaras, frascos de temperos, paliteiro, pratos, bules, tigelas, travessas, potes e caçarolas. Os detalhes dessas amostras, como fotos e descrições de cores, estão apresentados no Apêndice A.

Para as análises por MIP OES, as amostras passaram por um tratamento preliminar de moagem e peneiramento. As condições utilizadas para esse tratamento foram as mesmas já citadas na primeira parte experimental (ver tópico 4.3.). Em

seguida, todas essas amostras foram submetidas ao método de decomposição ácida assistida por ultrassom. Para fins comparativos, 2 amostras importadas e 2 nacionais foram também preparadas por outros dois métodos de decomposição ácida, já descritos na literatura, sendo um em sistema aberto e o outro em sistema fechado. Os procedimentos adotados, para o preparo das amostras por esses três métodos, são idênticos ao descrito na primeira parte experimental desse trabalho (ver tópico 4.3.).

Para as análises utilizando a técnica de LIBS, não foram necessários esses procedimentos de preparo das amostras, visto que foram utilizados pequenos fragmentos sólidos das louças cerâmicas. Esses fragmentos foram selecionados com devidos cuidados, pois devem conter uma superfície plana para a focalização do laser, garantindo assim que o local de formação do plasma estivesse alinhado com a lente coletora de radiação.

9. Resultados e discussão

9.1. Avaliação da quantidade de pulsos para análise qualitativa por LIBS

Para esse estudo, as análises foram realizadas com a amostra NAC 3, que foi selecionada de forma aleatória. Sendo assim, um fragmento da louça cerâmica foi posicionada no suporte de amostras, focalizando o laser sobre a superfície da mesma. Em seguida, foram obtidos 7 espectros de emissão de regiões diferentes da amostra, os quais equivalem ao acúmulo de 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 pulsos de laser. Com esse estudo, foi possível avaliar as intensidades de emissão dos analitos com a variação do acúmulo de pulsos. Esses espectros estão apresentados na Figura 35.

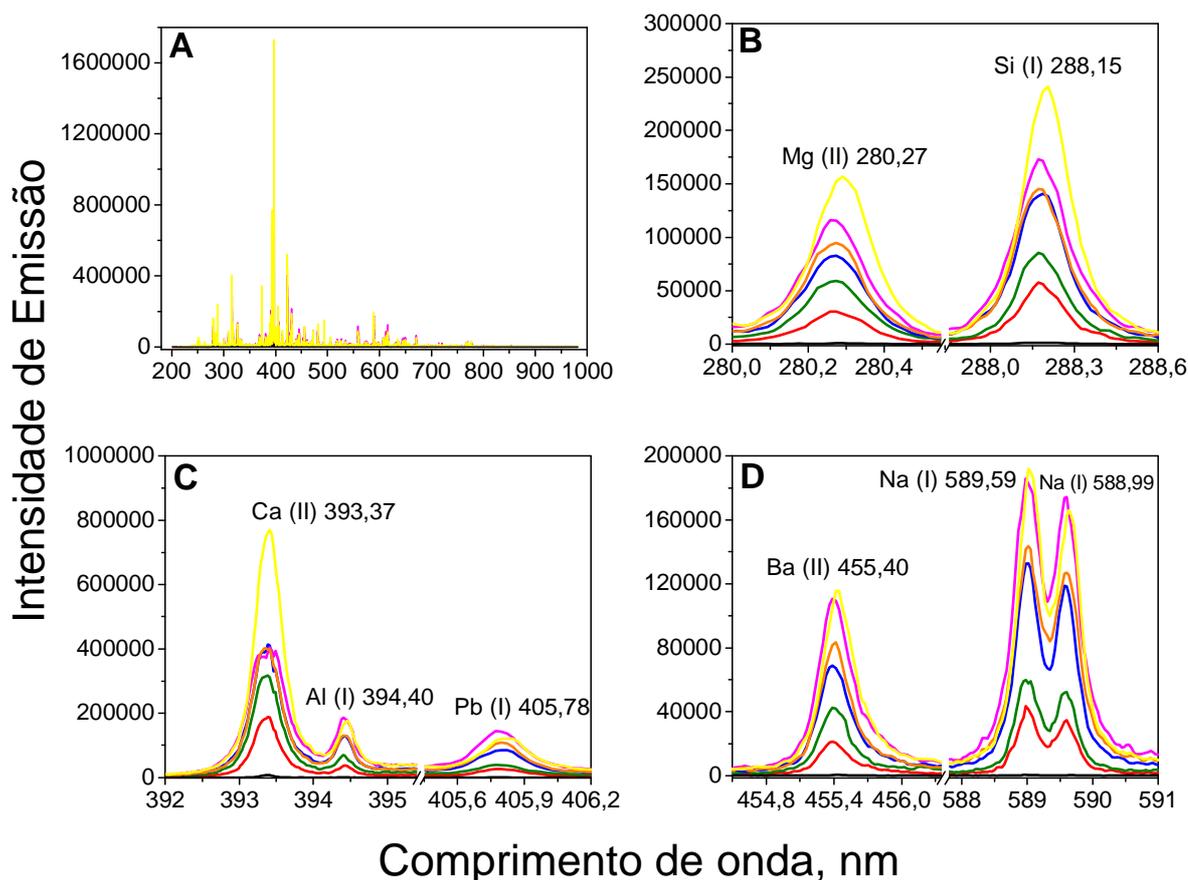


Figura 35 – Espectros de emissão obtidos por LIBS para o acúmulo de 1 (preto), 5 (vermelho), 10 (verde), 15 (azul), 20 (rosa), 25 (laranja) e 30 (amarelo) pulsos de laser. Espectro: (A) emissão ao longo de toda faixa espectral; (B) emissão de Mg e Si; (C) emissão de Ca, Al e Pb; (D) emissão de Ba e Na.

Nos espectros apresentados na Figura 35, foram destacadas as faixas espectrais contendo alguns analitos, a fim de facilitar a visualização na comparação entre os pulsos de laser, visto que esse analitos foram os que apresentaram maiores intensidades de emissão. Entretanto, ao longo da faixa espectral foram determinados outros analitos, porém com sinais menos intensos.

De acordo com esse estudo, foi possível observar que a intensidade de emissão com apenas um pulso de laser é muito baixa, o que dificultaria determinar até mesmo os analitos considerados majoritários em matrizes cerâmicas, como Al, Ca, Mg e Si. Além disso, a presença de elementos potencialmente tóxicos não seria identificada, pois suas concentrações são geralmente baixas e não apresentariam considerável intensidade de emissão. A partir do acúmulo de 5 pulsos, já é possível uma identificação clara dos picos de emissão de cada analito, obtendo intensidades crescentes conforme o aumento do acúmulo dos pulsos. Entretanto, também há um aumento no sinal de fundo, o que torna-se indesejável, pois segundo AMAIS et al. (2017), isso implica em uma menor confiabilidade dos resultados e afeta na determinação de elementos em concentrações traços. Na Tabela 24 estão apresentados os resultados da razão entre o sinal de emissão e o fundo, a qual foi calculada conforme a variação do acúmulo de pulsos na determinação de alguns analitos.

Tabela 24 – Razão entre sinal de emissão e sinal de fundo para diferentes acúmulos de pulsos de laser na determinação de Al, Ba, Ca, Mg, Na, Pb e Si na amostra NAC 3 por LIBS.

Pulsos	Al (I)	Ba (II)	Ca (II)	Mg (II)	Na (I)	Pb (I)	Si (I)
	394,40 nm	455,40 nm	393,37 nm	280,27 nm	589,59 nm	405,78 nm	288,15 nm
1	2,3	5,4	11,0	5,4	4,4	4,8	7,4
5	3,7	25,2	19,6	13,1	4,7	5,8	27,3
10	3,4	24,3	17,9	11,5	4,0	3,7	24,7
15	3,6	19,4	13,0	10,2	3,8	4,6	21,4
20	3,5	21,3	8,8	10,7	3,2	5,1	19,1
25	3,8	22,8	12,4	11,0	3,2	5,3	24,2
30	3,2	24,0	16,0	12,3	3,7	4,7	25,6

De acordo com os dados da Tabela 24, o acúmulo de 5 pulsos de laser apresentou a maior razão para a maioria dos elementos, mostrando que essa é melhor condição de análise, já que obteve-se uma intensidade de emissão relativamente elevada e com um baixo sinal de fundo. Além disso, a escolha dessa condição reflete em uma maior frequência analítica, visto que um aumento no acúmulo dos pulsos resultaria em uma análise demorada para um grande número de amostras.

Um parâmetro muito importante é a razão sinal ruído (SNR), a qual atesta a qualidade de uma análise química instrumental. Para a condição de acúmulo de 5 pulsos, esse parâmetro foi calculado pela média das intensidade dos sinais de emissão, obtidos a partir de dez leituras da superfície cerâmica da amostra 52, dividida pelo seu desvio padrão. Sendo assim, os valores obtidos foram 3,9, 4,4, 6,3, 7,8, 3,2, 3,1 e 7,3 para Al, Ba, Ca, Mg, Na, Pb e Si, respectivamente. As SNR estão extremamente aceitáveis para todos os analitos, pois de acordo com AMAIS et al. (2017) é necessário alcançar valores superiores a 3 para garantir resultados analíticos precisos e exatos.

9.2. Avaliação do tamanho da cratera formada pelo plasma em amostra cerâmica após análise por LIBS

Em uma análise por LIBS, cada pulso de laser remove uma mínima quantidade de matriz, resultando em uma pequena cratera sobre a região amostrada. A Figura 36 mostra um fragmento cerâmico da amostra NAC 3, na qual é possível visualizar as crateras formadas após o acúmulo de 5 pulsos de laser em diferentes regiões.



Figura 36 – Crateras formadas na superfície de uma amostra cerâmica após análises por LIBS.

Para se ter uma noção da dimensão da cratera formada, é necessário a utilização de técnicas de microscopia, como por exemplo a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual é capaz de produzir uma imagem com elevada resolução através da interação de um feixe de elétrons com a superfície da amostra (DEDAVID, GOMES, MACHADO, 2007). A Figura 37 mostra as imagens obtidas por MEV para o acúmulo de 1 e 5 pulsos de laser sobre a superfície da amostra NAC 3.

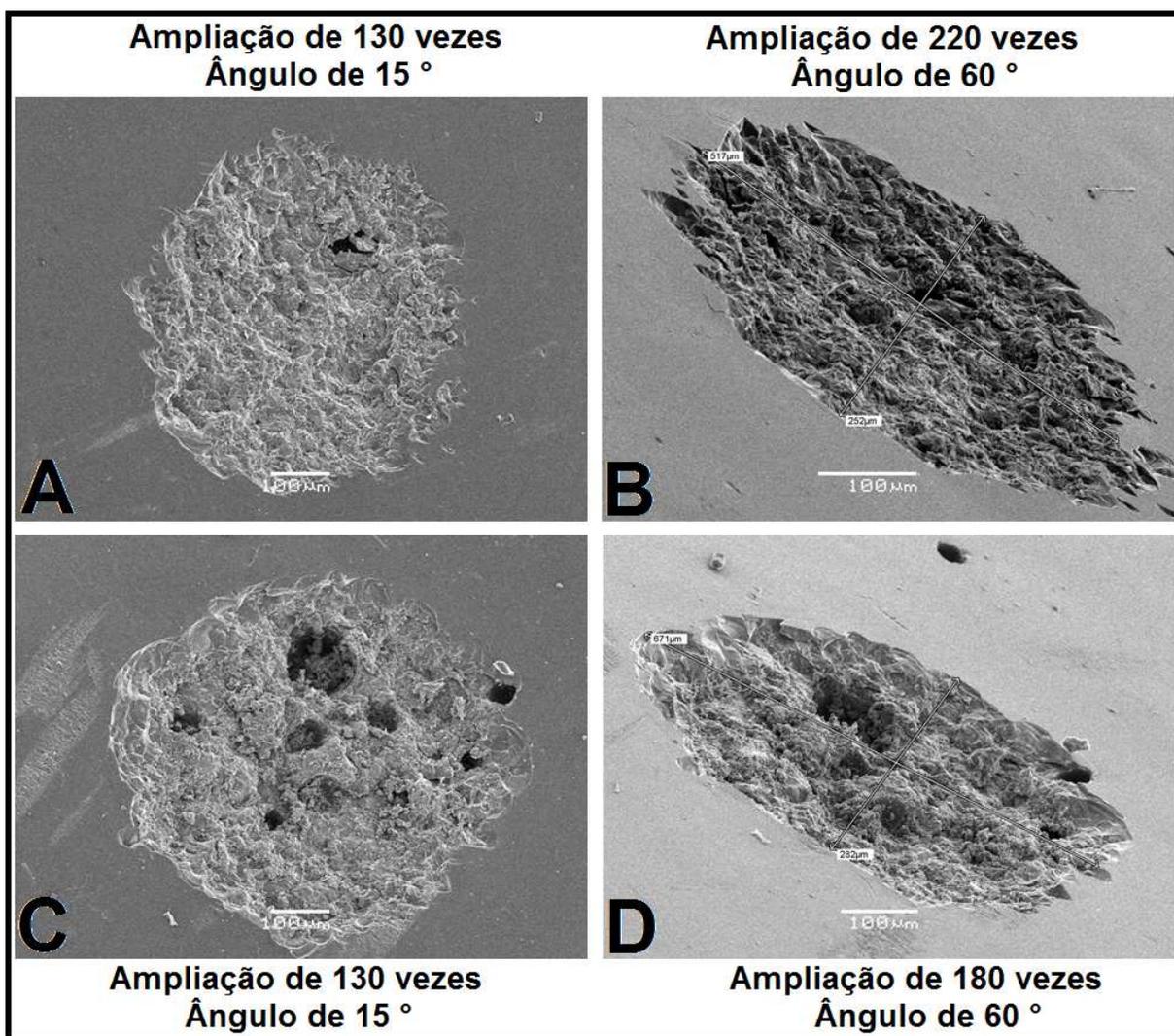


Figura 37 – Imagens obtidas por MEV para acúmulo de 1 (A e B) e 5 (C e D) pulsos de laser sobre a superfície da amostra cerâmica.

De acordo com a Figura 37, uma maior cratera é formada com o acúmulo de 5 pulsos, visto que as dimensões correspondem a 282 e 671 μm, enquanto que com apenas um pulso esses valores são de 252 e 517 μm. Além disso, é possível visualizar uma maior profundidade da cratera com mais pulsos, o que garante uma maior

amostragem da superfície cerâmica esmaltada, mas sem que seja alcançada a massa interna da louça cerâmica.

Em todas as imagens apresentadas na Figura 37, são visualizados alguns poros referentes a parte esmaltada da louça. A Figura 38 mostra uma imagem obtida por MEV da parte lateral de um fragmento cerâmico, na qual é perceptível que a camada de esmalte é bastante porosa e diferente da massa interna.

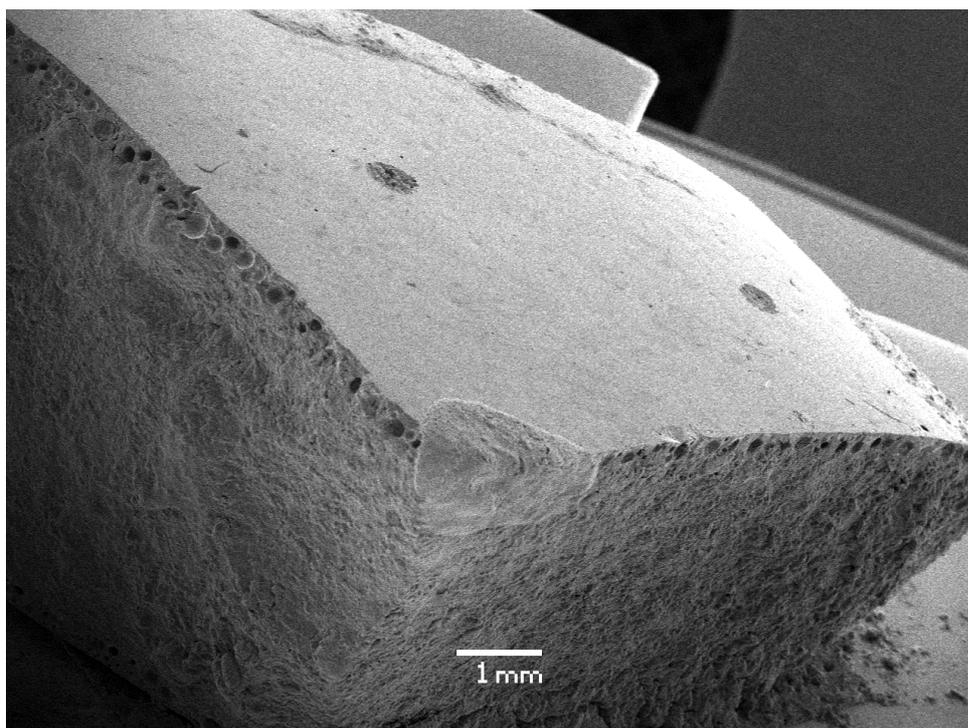


Figura 38 – Imagem obtidas por MEV da lateral de um fragmento cerâmico, com ampliação de 11 vezes e um ângulo de 60 °.

Na imagem apresentada na Figura 38, não há as dimensões correspondentes a parte esmaltada. Entretanto, segundo NUNES et al. (2010), a espessura da camada de esmalte aplicada pelas indústrias variam de 75 a 500 μm , sendo equivalente a 500 e 750 g m^{-2} de aplicação do material, respectivamente. Sobre a porosidade existente nessa camada esmaltada, LIRA e ALARCON (2004) relatam que alguns parâmetros influenciam diretamente, tais como: a temperatura de queima da peça cerâmica, a formulação do esmalte, a composição do material vítreo utilizado na produção, entre outros.

Para a remoção da camada esmaltada até a massa cerâmica, são necessários vários pulsos de laser, a fim de formar uma profunda cratera. Sendo assim, foi

realizado um estudo para avaliação da profundidade, no qual foi acumulado 5 pulsos de laser e geração de um espectro de emissão em intervalos de 50 pulsos, totalizando 21 espectros em um intervalo de 0 a 1000 pulsos. Através desse estudo, foi possível monitor as intensidades de emissão dos analitos desde a superfície até massa cerâmica em um mesmo ponto de amostragem. Para fins comparativos, foi gerado um outro espectro apenas da massa cerâmica, a partir de uma amostragem da parte lateral da amostra e também com o acúmulo de 5 pulsos de laser. Na Figura 39 está apresentado um gráfico que mostra a tendência das intensidades máximas de emissão de alguns analitos, conforme o aumento da profundidade da região amostrada. Já a Figura 40, mostra o comparativo entre as intensidades obtidas através da análise direta da massa cerâmica e da superfície esmaltada, após os 1000 pulsos.

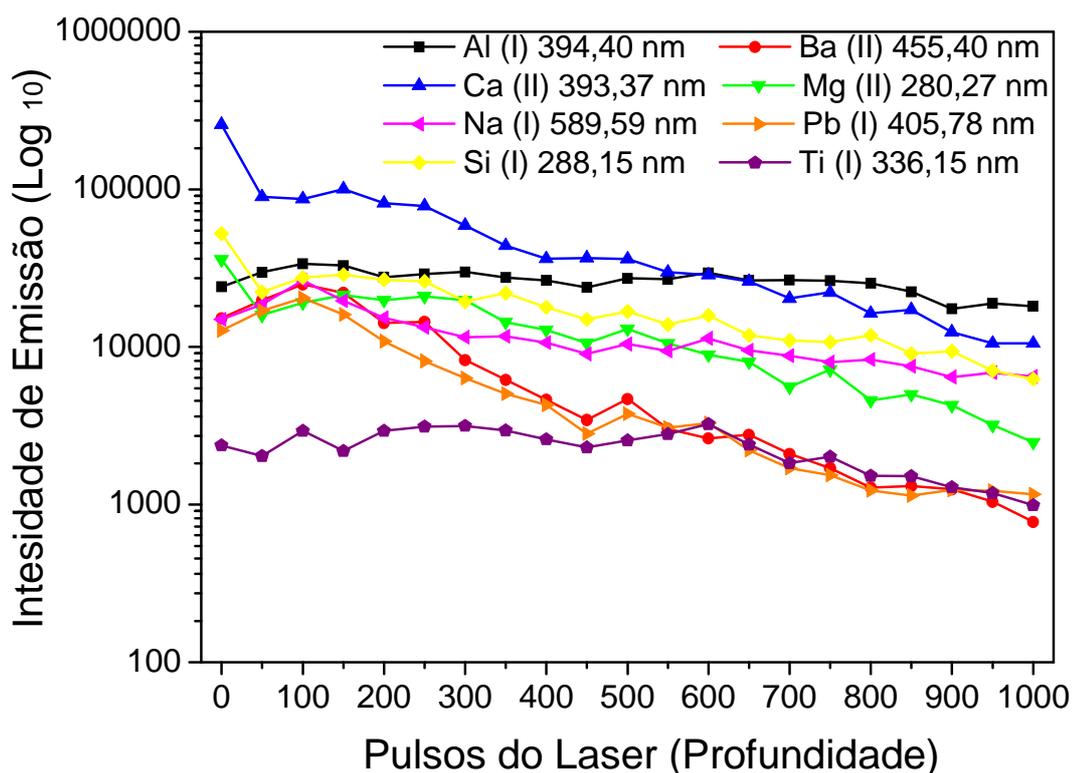


Figura 39 – Estudo de profundidade da região amostrada. As intensidades de emissão foram obtidas em espectros registrados a cada 50 pulsos de laser.

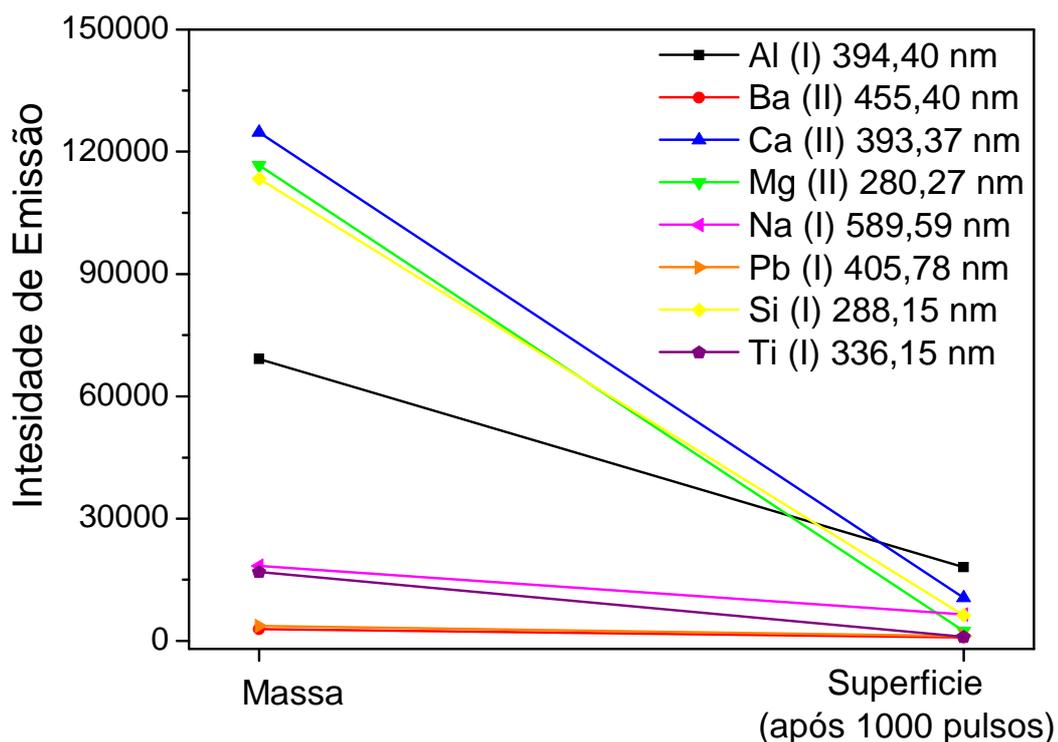


Figura 40 – Comparação entre as intensidades de emissão obtidas em análises da massa cerâmica e da superfície esmaltada após 1000 pulsos de laser.

O ponto zero (eixo x) no gráfico da Figura 39 refere-se aos 5 pulsos iniciais na superfície esmaltada da amostra, na qual foram observadas maiores intensidades de emissão para a maioria dos elementos. Conforme o aumento da profundidade da região amostrada, observa-se uma tendência de queda no sinal de emissão, sendo mais acentuada para os analitos que predominam na superfície. Isso deve-se ao aumento significativo da cratera a cada 50 pulsos do laser, pois há uma remoção da parte esmaltada da louça e, conseqüentemente, os espectros passam a ser gerados da parte mais interna, ou seja, da massa cerâmica. Entretanto, após os 1000 pulsos e a formação de uma grande cratera, era esperado obter um espectro contendo sinais com intensidade semelhante ao da massa cerâmica, uma vez que todo o esmalte da superfície havia sido removido. Entretanto, isso não foi observado, conforme apresentado na Figura 40, pois a intensidade dos analitos obtidas após a análise direta da massa cerâmica é superior aos valores registrados após esse grande número de pulsos. Essa parte amostrada com 1000 pulsos de laser está apresentada na Figura 41, a qual trata-se de um imagem de MEV.

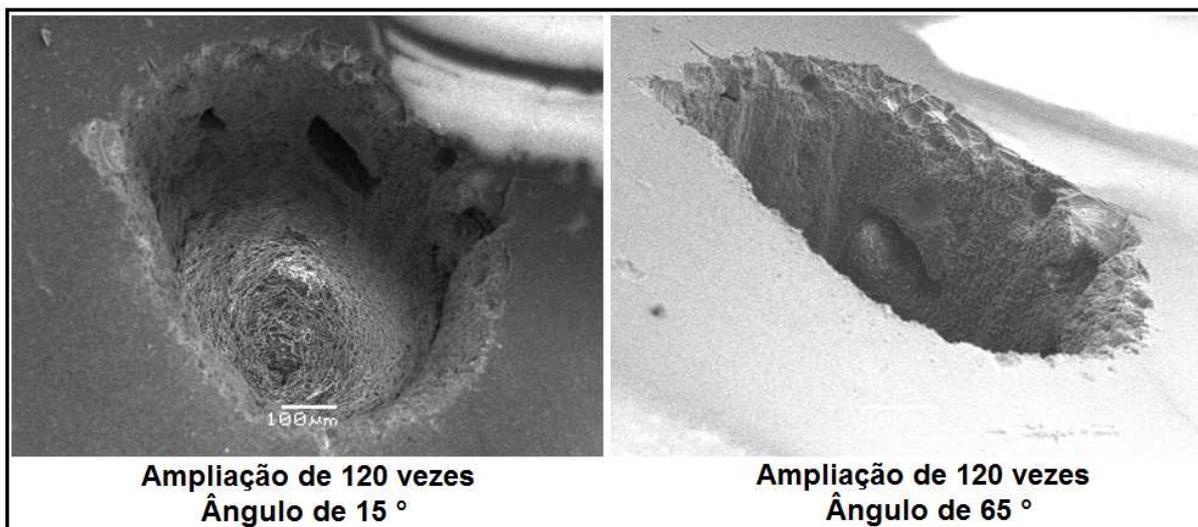


Figura 41 – Imagens obtidos por MEV de um fragmento cerâmico submetido a 1000 pulsos de laser.

Na Figura 41 é possível observar o tamanho da profundidade da cratera formada após os 1000 pulsos, ultrapassando a camada esmaltada e chegando até a massa cerâmica. Essa profundidade pode ser o motivo da diferença observada entre os espectros de massa, visto que, após o pulso de laser, há formação de um plasma sobre a área amostrada devido a vaporização de uma pequena quantidade de matriz. Conforme o aumento da cratera, o plasma tende a ser formar em uma região cada vez mais profunda, ficando “confinado” no interior da amostra. Isso prejudica na emissão da radiação dos analitos, visto que a lente coletora do sinal passa a estar desalinhada com a região amostrada. Além disso, ZAORALKOVA et al. (2011) relatam um outro fator que também pode ter influenciado na diferença entre os espectros, o qual trata-se da irregularidade da região onde é formado o plasma. Isso pode resultar na remoção de uma menor quantidade de matriz no processo de ablação e, conseqüentemente, gerando menores intensidades de emissão para os analitos.

Esse estudo só confirmou a necessidade de realizar análises diretamente na região contendo a massa cerâmica, sem precisar de uma remoção da superfície esmaltada utilizando um grande número de pulsos de laser.

9.3. Avaliação da homogeneidade de amostra cerâmica utilizada em análise por LIBS

Assim como nas outras otimizações, esse estudo também foi realizado com a amostra NAC 3. Sendo assim, foram avaliados 20 pontos da superfície cerâmica dessa amostra, através da obtenção de espectros com o acúmulo de 5 pulsos de laser. A Tabela 25 mostra os resultados de intensidades máximas de emissão de alguns analitos.

Tabela 25 – Intensidades de emissão de Al, Ba, Ca, Mg, Na, Pb e Si para avaliação da homogeneidade de uma amostra cerâmica obtidos por LIBS (n = 20).

Analito	Intensidades de emissão	
	$\bar{x} \pm sd$	RSD (%)
Al	54478 \pm 8304	15,2
Ba	41532 \pm 7317	17,6
Ca	334724 \pm 46478	13,9
Mg	70111 \pm 5502	7,8
Na	44949 \pm 13414	29,8
Pb	32661 \pm 10080	30,9
Si	92794 \pm 7052	7,6

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

Conforme os valores apresentados na Tabela 25, foram obtidos RSD baixos apenas para Mg e Si, os quais ficaram inferiores a 8 %. Entretanto, esse desvio foi elevado para os demais analitos, com destaque para Na e Pb com valores em torno de 30 %, mostrando uma baixa precisão na determinação desses elementos. Uma faixa de RSD semelhante foi relatada por MÜLLER e STEGE (2003), os quais analisaram amostras de vidro através da técnica de LIBS. Os autores também realizaram 20 leituras instrumentais, obtendo um RSD entre 2 e 22 % para os 16 analitos avaliados.

Quando as análises são realizadas com uma pequena amostragem sólida, a precisão dos resultados pode ficar comprometida devido à dificuldade de garantir que a alíquota analisada seja representativa. Esse fato pode ser melhor compreendido

através de uma ilustração apresentada por NOMURA et al. (2008), Figura 42, a qual demonstra que a divisão de uma amostra em várias porções irá afetar a homogeneidade da mesma.

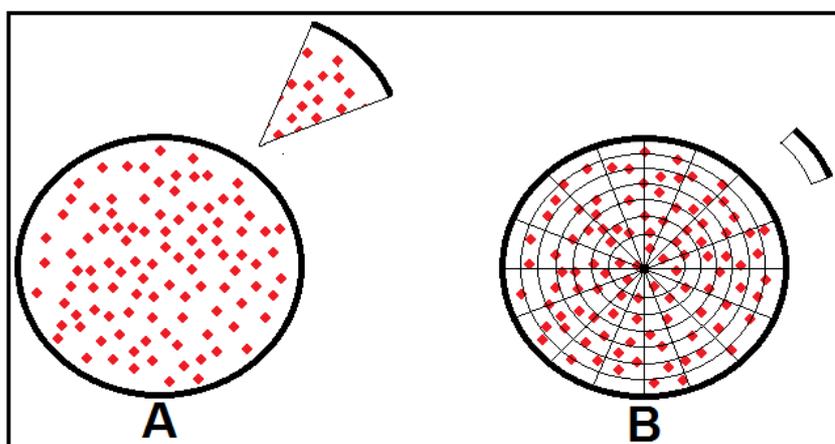


Figura 42 – Influência da homogeneidade de uma amostra para a determinação de um analito, utilizando uma grande (A) e pequena (B) massa de amostra.

Fonte: NOMURA, SILVA, OLIVEIRA, 2008.

Segundo CASTLE et al. (1998), outro fator que também deve ser levado em consideração é uma possível contaminação da região amostrada, o qual pode ser oriunda do ar ou pelo manuseio da mesma, influenciando diretamente na variação dos resultados. Esses autores ainda relatam que, em análises utilizando a técnica de LIBS, qualquer imperfeição da superfície da amostra já é suficiente para uma imprecisão nas intensidades de emissão, pois há uma modificação na distância entre a lente coletora de sinal e a região de formação do plasma.

Para contornar esse inconveniente, é recomendado uma redução do tamanho das partículas através de uma eficiente moagem. Com isso, seria possível homogeneizar as amostras para posteriormente serem prensadas na forma de pastilhas, tornando-se aptas para uma análise por LIBS (JANTZI et al., 2016; KRUG, ROCHA, 2016; NOMURA, SILVA, OLIVEIRA, 2008). Entretanto, no presente estudo com a técnica de LIBS, esse procedimento não foi utilizado, visto que o objetivo do trabalho é a identificação de elementos presentes na massa e em todas as cores da superfície esmaltada, ficando praticamente impossível a separação dessas partes para posteriores moagens. Sendo assim, as análises qualitativas foram conduzidas através do acúmulo de 5 pulsos de laser em apenas uma região, pois algumas

amostras apresentam pequenos detalhes coloridos em sua decoração, dificultando a seleção de vários pontos de amostragem.

9.4. Determinação multielementar qualitativa em amostras cerâmicas por LIBS

Através de uma análise qualitativa por LIBS, foi possível avaliar os elementos presentes tanto na parte interna (massa) como na externa (superfície esmaltada) das louças cerâmicas. Esse estudo foi aplicado em 100 amostras, as quais foram divididas em 50 de fabricação nacional e 50 importadas, obtendo os espectros de emissão a partir do acúmulo de 5 pulsos de laser.

A maioria das amostras apresentam uma superfície decorada com diferentes colorações, o que demandou um maior tempo para realizar as análises, devido a necessidade de obter um espectro para cada cor. Entretanto, os resultados obtidos foram de extrema importância, visto que foi possível determinar os elementos presentes em cada pigmento apenas com a focalização do laser, não sendo necessário o emprego de métodos exaustivos de preparo de amostras. O Apêndice D mostra a quantidade de amostras que apresentaram predominância de algum analito em sua massa cerâmica, bem como em cada coloração que compõe a superfície das mesmas.

Para melhor visualizar os resultados obtidos nas determinações multielementares qualitativas por LIBS, foram construídos gráficos que mostram a porcentagem de cada região das amostras que contém os analitos determinados, os quais estão apresentados nas Figuras 43 e 44.

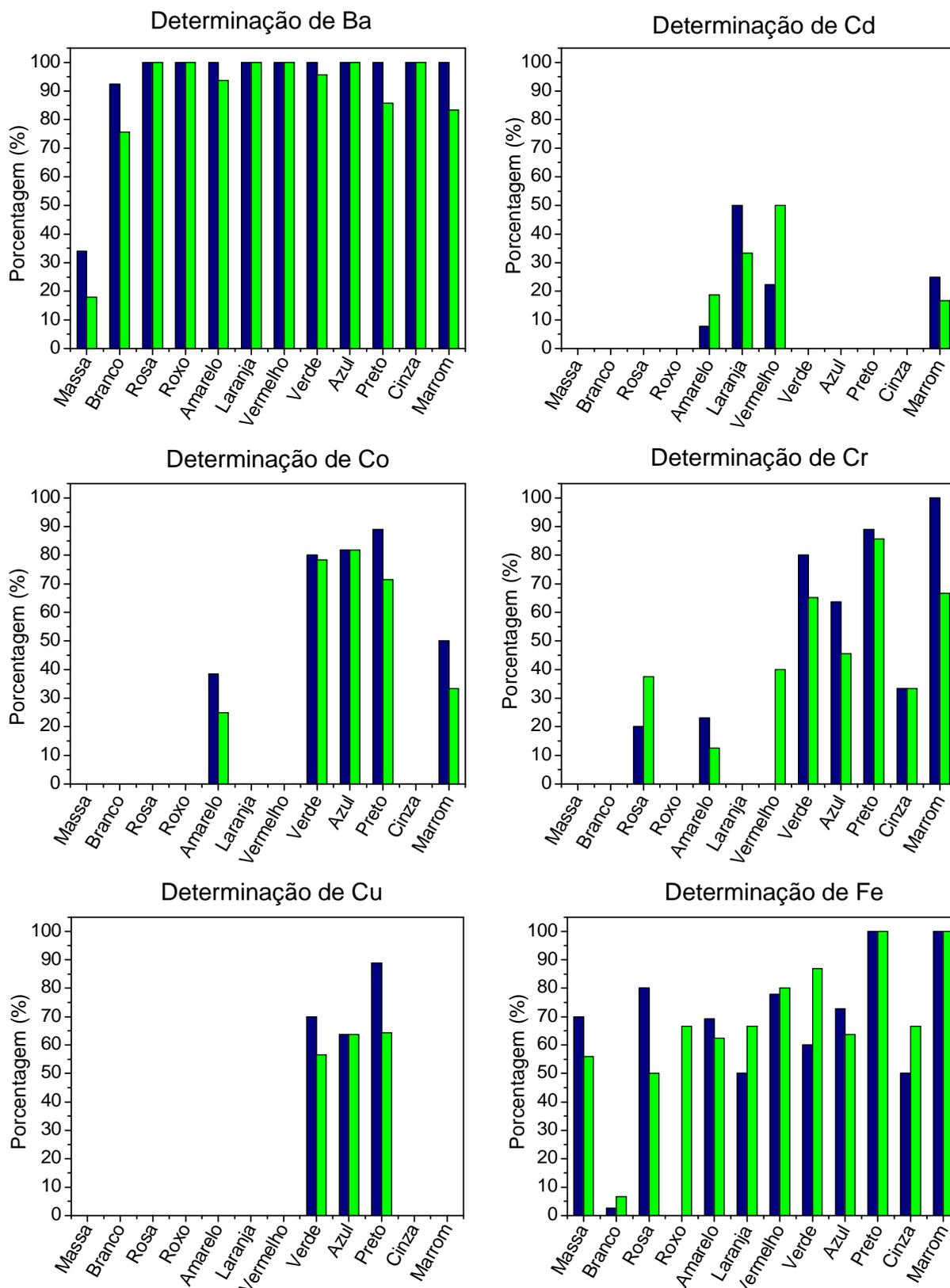


Figura 43 – Porcentagens de amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde) contendo os analitos Ba, Cd, Co, Cr, Cu e Fe, os quais foram determinados de forma qualitativa pela técnica de LIBS.

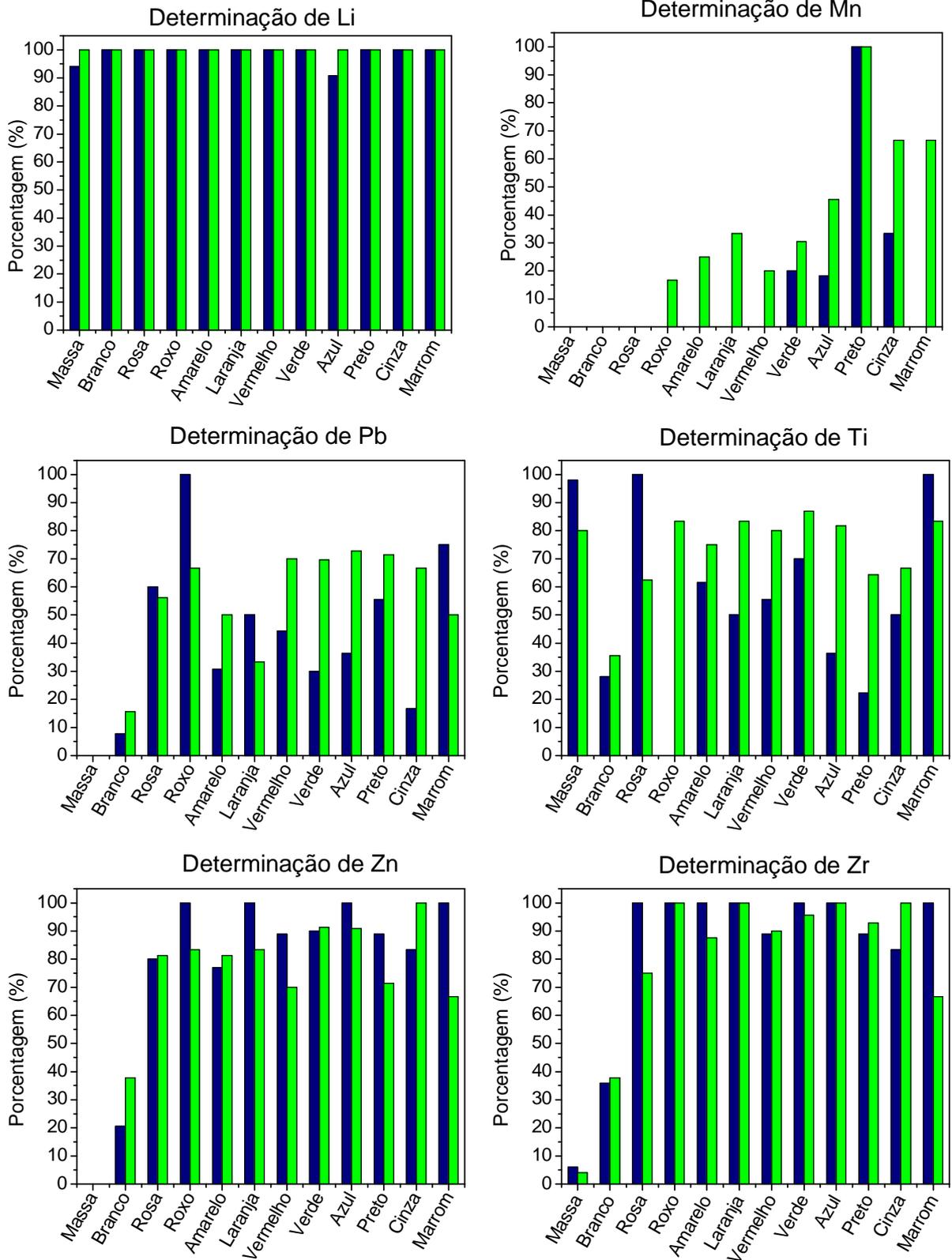


Figura 44 – Porcentagens de amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde) contendo os analitos Li, Mn, Pb, Ti, Zn, Zr, os quais foram determinados de forma qualitativa pela técnica de LIBS.

Os analitos Al, Ca, K, Mg, Na e Si não foram apresentados na forma de gráfico nas Figuras 43 e 44, uma vez que, de acordo com os resultados qualitativos apresentados no Apêndice D, esses elementos estão presentes em todos pontos de amostragem das amostras, ou seja, tanto na massa como também na superfície.

A presença desses elementos na massa cerâmica é oriunda da matéria prima empregada durante a fabricação, pois geralmente são utilizados silicatos que podem conter outros elementos, como Al, Ca, Mg, Na e K. Como exemplo de matérias primas, destaca-se a bauxita, dolomita, feldspato, ilita, montmorilonita e entre outros. Além disso, também são utilizados fundentes na preparação das massas, os quais também contribuem de forma significativa na concentração final desses elementos, pois são comumente empregados os óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O) e alcalinos terrosos (CaO e MgO). Outro fator que também pode levar ao acréscimo no teor desses analitos é a contaminação, o qual pode ser devido a qualidade das matérias primas utilizadas, bem como pela água utilizada durante o processo industrial de fabricação (ABC, 2016; CARTY, SENAPATI, 1998; GAZULLA, et al., 2004; MOTTA et al., 2002; SHREVE, BRINK Jr, 1997). A presença desses analitos nas diferentes colorações também pode ser explicada através de matérias primas e fundentes, pois são utilizadas no preparo dos esmaltes para aplicação sobre toda a superfície das louças, formando uma camada vítrea e esteticamente aceitável para receber as posteriores decorações (ABC, 2016; SANCHEZ, 1997).

Um comportamento semelhante é observado para o Li, o qual foi determinado em praticamente todas as amostras, tanto na massa como nas colorações presentes na superfície das louças. A presença desse analito é devido aos fundentes, que podem ser utilizados na fabricação das massas ou dos esmaltes. Um exemplo muito empregado é o Li_2CO_3 , o qual possui importantes características de diminuir a temperatura de fusão da mistura cerâmica, bem como a viscosidade do esmalte (MANFREDINI, HANUSKOVA, 2012; SANCHEZ, 1997).

Os analitos Ba e Zr foram determinados com maior predominância na superfície das amostras, os quais são originados de matérias primas utilizadas na fabricação dos esmaltes cerâmicos. Esses analitos geralmente são adicionados em pequenas quantidades, a fim de atribuir um efeito específico a louça cerâmica. Entretanto, a literatura reporta funções distintas entre ambos os elementos, visto que o Ba, proveniente da adição de BaCO_3 , é utilizado como fundente e para aumento do brilho, enquanto que o Zr pode ser oriundo do ZrO_2 e atua como opacificante. Apesar disso,

ambos os analitos podem ser utilizados na mesma formulação, mas em concentrações diferentes, a fim de obter um esmalte com um aspecto que atenda as características exigidas pelo produto (EPPLER, 2002; SANCHEZ, 1997). Outro analito que apresentou um comportamento semelhante foi o Zn, o qual foi determinado na superfícies das amostras e também é proveniente do esmalte cerâmico, conforme já foi discutido na primeira parte experimental dessa tese.

A determinação de Ti ocorreu em todas as regiões de amostragens, tanto na massa como na superfície, mas havendo variações entre as amostras nacionais e importadas. Sua origem é a partir do TiO_2 , o qual pode estar presente na massa cerâmica através da matéria prima, mas sua principal aplicação é no preparo de esmaltes. Entretanto, a adição desse óxido deve ser em quantidades pequenas, pois um excesso pode apresentar uma tonalidade amarelada, ao invés de branco, às louças cerâmicas (CAVALCANTE et al., 2006; EPPLER, 2002; FELTRIN et al., 2013; MOTTA et al., 2002; SANCHEZ, 1997).

Outro elemento que também foi determinado em todos os pontos de amostragem foi o Fe, porém com uma menor incidência na coloração branca presente na superfície. Esse elemento pode estar presente na formulação de diversos pigmentos, principalmente na forma de óxidos (ANGLOS, 2001; BONDIOLI, MANFREDINI, OLIVEIRA, 1998; CLARK, 2002). Entretanto, não é esperado encontrar esse analito na coloração branca e na massa, uma vez que a sua presença influencia diretamente na brancura, tornando o produto cerâmico nitidamente mais escuro, conforme já foi discutido na primeira parte experimental dessa tese. Com isso, os resultados obtidos que apontam a presença de Fe, tanto na massa como na superfície branca, possivelmente é devido a impurezas contidas nas matérias primas utilizadas na fabricação da massa e do esmalte cerâmico.

A determinação de Mn foi possível apenas em algumas colorações da superfície, o que caracteriza que esse analito é proveniente da pigmentação utilizada no processo decorativo das louças. A literatura reporta que esse elemento é oriundo do MnO e faz parte da composição química da tinta preta (ALY, ISMAEL, BONDIOLI, 2010; ANGLOS, 2001; CLARK, 2002; MELESSANAKI et al., 2002), que de fato se confirma com os resultados encontrados nesse estudo, pois foi observado picos com intensidades consideráveis em 100 % das amostras contendo colocação preta. Em outras colorações também foi identificado a presença de Mn, principalmente para amostras importadas. Entretanto, esse fato pode ser explicado de acordo com o

estudo realizado por LIN et al. (2011), os quais relatam que as figuras presentes na superfície das louças são desenhadas com tinta preta. Sendo assim, durante as análises por LIBS, possivelmente em algumas amostras foi focalizado o laser próximo as margens das figuras, resultando na identificação desse analito.

Outro analito que também é originado dos pigmentos é Cd, visto que a sua determinação ocorreu apenas em algumas colorações da superfícies das louças. Entretanto, em nenhum ponto de amostragem foi registrado 100 % das amostras, além de não haver grandes diferenças entre as nacionalidades das cerâmicas. Na segunda parte experimental dessa tese, já foi discutido que esse elemento pode ter origem do CdS ou CdSe. Sua determinação ocorreu nas cores amarelo, laranja, vermelho e marrom, conforme já relatado em outros estudos publicados na literatura (ANGLOS, 2001; CLARK, 2002; JANSEN, LETSCHERT, 2000). Esse analito merece atenção com relação a sua toxicidade, podendo ser lixiviado das louças para os alimentos e, conseqüentemente, causar danos à saúde humana.

A determinação de Pb foi obtida em todos os pontos de amostragem da superfície, porém menos expressiva na coloração branca. Conforme já discutido na segunda parte experimental dessa tese, esse analito pode ser oriundo de fundentes ou dos pigmentos. Assim como para o Cd, esse elemento é de caráter potencialmente tóxico e também pode ser lixiviado pelos alimentos, o que coloca em risco a saúde humana.

O Cr foi determinado em oito colorações da superfície, havendo uma grande diferença apenas para a cor vermelha, que registrou esse analito somente em amostras importadas. Sua principal origem é a partir dos cromatos, os quais fazem parte da composição química de diversos tipos de pigmentos, sendo muito requeridos pela indústria cerâmica devido a estabilidades química e térmica (BONDIOLI, MANFREDINI, OLIVEIRA, 1998; CLARK, 2002; DELLA et al., 2005; GAZULLA et al., 2007; MASLENNIKOVA, PISHCH, RADION, 2006; SADEK et al., 2012). Esse elemento também é lixiviado, conforme foi estudado na segunda parte experimental dessa tese, podendo acarretar em diversos danos à saúde humana após o consumo de alimentos contaminados.

Os demais analitos, Co e Cu, também foram determinados apenas na superfície das louças, porém registraram intensidades baixas em seus respectivos comprimentos de onda ao longo do espectro de emissão. Ambos os analitos são provenientes dos pigmentos utilizados para a decoração das amostras, uma vez que

o Cu mostrou-se presente nas cores preto, azul e verde. Já para o Co, além dessas três cores, também foi identificado no amarelo e marrom, conforme já observado em demais trabalhos publicados na literatura. O Cu pode ser oriundo de acetatos, óxidos, carbonatos, fosfatos e entre outros, enquanto que o Co é proveniente principalmente de óxidos e aluminatos (ANZANO et al., 2009; BONDIOLI, MANFREDINI, OLIVEIRA, 1998; CLARK, 2002; COSTA et al., 2016; MASLENNIKOVA, PISHCH, RADION, 2006).

9.5. Determinação multielementar quantitativa em amostras cerâmicas por MIP OES

Através da técnica de LIBS, foi possível determinar qualitativamente os analitos que estão presentes nas amostras de louças cerâmicas. Em prosseguimento aos estudos, foi realizada uma análise mais completa, que consistiu em determinações multielementares quantitativas utilizando a técnica de MIP OES. Para isso, todas as amostras passaram por um procedimento de preparo de amostra, uma vez que a técnica instrumental exige que as mesmas estejam em solução, para que possam ser introduzidas no plasma pelo processo de nebulização. Sendo assim, uma decomposição ácida assistida por ultrassom foi realizada para a posterior determinação de Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti e Zn.

Na Tabela 26 estão apresentados os parâmetros de mérito obtidos para as determinações quantitativas. Com relação a curva de calibração, para todos os analitos foi estabelecida uma faixa de 0,5 a 5,0 mg L⁻¹, exceto para o Li, que o ponto máximo foi de 2 mg L⁻¹.

Os valores de LD e LQ não foram calculados a partir das equações utilizadas nas partes experimentais 1 e 2 dessa tese, mas sim conforme a equação descrita por THOMSEN, ROBERTS, BURGESS (2000) e THOMSEN, SCHATZLEIN, MERCURO (2003). Sendo assim, foram realizadas dez leituras do branco analítico e levou-se em consideração o desvio padrão relativo dessas leituras. Além disso, também foi utilizado nessa equação o valor do BEC (*Background Equivalent Concentration*) de cada analito. A relação utilizada para os cálculos de LD e LQ estão apresentadas nas Equações 8 e 9.

$$LD = 3 \times (RSD_{\text{branco}} \times BEC) / 100 \quad (8)$$

$$LQ = 10 \times (RSD_{\text{branco}} \times BEC) / 100 \quad (9)$$

Para as equações 8 e 9, RSD: desvio padrão da leitura do branco ($n = 10$) e BEC: concentração equivalente do sinal de fundo. Segundo THOMSEN, ROBERTS, BURGESS (2000), essa forma de calcular ambos os limites é apropriada por levar em consideração o valor de BEC, que é um parâmetro considerado importante em espectrometria de emissão atômica. Entretanto, o BEC deve ser calculado conforme apresentado na Equação 10.

$$BEC = C_{\text{padrão}} / SBR \quad (10)$$

Para a equação 10, $C_{\text{padrão}}$: concentração de um padrão da curva analítica e SBR: relação entre o sinal de emissão e o sinal de fundo. Para o cálculo da SBR, é necessário levar em consideração as intensidades dos sinais de emissão de um padrão e do branco analítico, conforme é demonstrado na Equação 11.

$$SBR = (I_{\text{padrão}} - I_{\text{branco}}) / I_{\text{branco}} \quad (11)$$

Para a equação 11, $I_{\text{padrão}}$: intensidade do sinal de emissão do padrão da curva escolhido ($C_{\text{padrão}}$) e I_{branco} : intensidade do sinal de emissão do branco.

Tabela 26 - Parâmetros de mérito para a determinação multielementar por MIP OES em amostras de cerâmicas de uso doméstico, após decomposição ácida por ultrassom.

Analito	S (L mg ⁻¹)	R ²	LD _(M) (µg g ⁻¹)	LQ _(M) (µg g ⁻¹)
Al	41.149	0,996	0,47	1,58
Ba	393.021	0,999	0,16	0,52
Ca	584.287	0,999	1,04	3,45
Cd	32.196	0,999	1,34	4,45
Co	14.920	0,999	2,64	8,79
Cr	55.958	0,999	0,14	0,45
Cu	193.554	0,999	0,85	2,83
Fe	13.902	0,999	1,73	5,77
K	92.109	0,998	1,48	4,93
Li	1.758.393	0,999	0,01	0,04
Mg	257.206	0,999	0,19	0,64
Mn	49.077	0,999	0,10	0,33
Na	426.132	0,998	2,15	7,18
Ni	30.317	0,999	0,84	2,79
Pb	5.158	0,998	4,02	13,38
Ti	51.505	0,999	2,85	9,50
Zn	21.054	0,998	6,50	21,68

S: Sensibilidade; R²: Coeficiente de correlação linear ao quadrado; LD_(M): Limite de detecção do método; LQ_(M): Limite de quantificação do método.

De acordo com a Tabela 26, todos valores de R² foram superiores a 0,99, mostrando uma excelente correlação linear entre as variáveis x e y. Além disso, foram obtidos baixos LD e LQ do método, ficando na ordem de µg g⁻¹.

Antes de realizar as determinações multielementares por MIP OES em todas as amostras, o método de decomposição ácida por ultrassom foi validado através de uma comparação com outros dois métodos já descritos na literatura. Para isso, foram selecionadas 4 amostras (2 de fabricação nacional e 2 importadas), as quais foram preparadas pelos três métodos de decomposição, semelhantemente aos descritos na

primeira parte experimental, substituindo apenas o H_3BO_3 por água desionizada no momento de avolumar as soluções. Para as determinações por MIP OES não foi necessário complexar o HF remanescente nas soluções após decomposição ácida, visto que foi utilizado um nebulizador e uma câmara de nebulização fabricado em PTFE, ambos sendo adequados para introdução de soluções contendo HF e, assim, não há risco de causar danos ao equipamento. Além disso, é muito vantajoso a possibilidade de diminuir um reagente na solução final de análise, pois a probabilidade de contaminação é menor, refletindo em baixos brancos analíticos.

Os resultados obtidos para a comparação de métodos estão apresentados na Tabelas 27 e 28, os quais referem-se as amostras nacionais e importadas, respectivamente. Para ambas as tabelas, US refere-se ao método proposto, que é a decomposição ácida com ultrassom, enquanto que as decomposições em sistema aberto (SA) e fechado (SF) são os métodos comparativos.

Tabela 27 – Comparação entre métodos para determinações multielementares em cerâmicas nacionais por MIP OES (n = 3).

Analitos	Concentração, $\bar{x} \pm sd$ (RSD), em mg g ⁻¹ ou * $\mu\text{g g}^{-1}$ (%)					
	NAC 1			NAC 2		
	US	SA	SF	US	SA	SF
Al	88,4 ± 2,9 (3,3)	91,5 ± 2,0 (2,2)	90,3 ± 1,1 (1,2)	138 ± 6 (4,3)	137 ± 1 (0,7)	139 ± 4 (2,9)
Ba*	< LD	< LD	< LD	574 ± 20 (3,5)	579 ± 29 (5,0)	581 ± 19 (3,3)
Ca	1,6 ± 0,1 (6,2)	1,6 ± 0,1 (6,2)	1,6 ± 0,2 (12,5)	21,7 ± 1,3 (6,0)	22,0 ± 0,3 (1,4)	21,7 ± 2,3 (10,6)
Cd*	21,7 ± 0,4 (1,8)	21,0 ± 0,9 (4,3)	21,9 ± 0,8 (3,6)	< LD	< LD	< LD
Co*	< LD	< LD	< LD	16,0 ± 0,2 (1,2)	16,2 ± 0,1 (0,6)	15,9 ± 0,8 (5,0)
Cr*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cu*	< LD	< LD	< LD	23,5 ± 0,3 (1,3)	23,1 ± 0,6 (2,6)	23,9 ± 0,7 (2,9)
Fe	3,5 ± 0,1 (2,8)	3,3 ± 0,2 (6,1)	3,2 ± 0,3 (9,4)	3,7 ± 0,2 (5,4)	3,5 ± 0,1 (2,8)	3,5 ± 0,2 (5,7)
K	21,2 ± 1,1 (5,2)	22,8 ± 3,0 (13,2)	21,8 ± 1,1 (5,0)	14,7 ± 0,8 (5,4)	14,0 ± 2,5 (17,8)	14,2 ± 0,4 (2,8)
Li*	47,1 ± 0,1 (0,2)	47,2 ± 0,2 (0,4)	47,3 ± 0,3 (0,6)	54,9 ± 6,4 (11,6)	56,5 ± 3,6 (6,4)	55,8 ± 1,7 (3,0)
Mg	5,4 ± 0,2 (3,7)	5,5 ± 0,1 (1,8)	5,4 ± 0,3 (5,6)	5,8 ± 0,1 (1,7)	5,7 ± 0,1 (1,7)	5,8 ± 0,1 (1,7)
Mn*	259 ± 16 (6,2)	264 ± 18 (6,8)	253 ± 39 (15,4)	219 ± 8 (3,6)	220 ± 1 (0,4)	219 ± 9 (4,1)
Na	6,8 ± 0,7 (10,3)	6,8 ± 0,3 (4,4)	6,8 ± 0,1 (1,5)	8,6 ± 0,3 (3,5)	8,6 ± 0,5 (5,8)	8,7 ± 0,4 (4,6)
Ni	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Pb*	305 ± 16 (5,2)	347 ± 51 (14,7)	350 ± 56 (16,0)	107 ± 2 (1,9)	112 ± 6 (5,4)	109 ± 3 (2,7)
Ti*	230 ± 8 (3,5)	226 ± 12 (5,3)	226 ± 16 (7,1)	381 ± 6 (1,6)	384 ± 3 (0,8)	391 ± 12 (3,1)
Zn*	50,9 ± 5,4 (10,6)	50,2 ± 6,0 (12,0)	47,8 ± 2,4 (5,0)	121 ± 15 (12,4)	125 ± 10 (8,0)	116 ± 6 (5,2)

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

Tabela 28 – Comparação entre métodos para determinações multielementares em cerâmicas importadas por MIP OES (n = 3).

Analitos	Concentração, $\bar{x} \pm sd$ (RSD), em mg g ⁻¹ ou * $\mu\text{g g}^{-1}$ (%)					
	IMP 4			IMP 5		
	US	SA	SF	US	SA	SF
Al	142 ± 4 (2,8)	141 ± 4 (2,8)	142 ± 1 (0,7)	121 ± 8 (6,6)	121 ± 5 (4,1)	121 ± 6 (5,0)
Ba	1,7 ± 0,1 (5,9)	1,7 ± 0,1 (5,9)	1,6 ± 0,2 (12,5)	3,4 ± 0,1 (2,9)	3,4 ± 0,1 (2,9)	3,3 ± 0,2 (6,1)
Ca	10,3 ± 0,5 (4,8)	10,3 ± 0,2 (1,9)	10,0 ± 1,2 (12,0)	6,1 ± 0,2 (3,3)	5,9 ± 0,1 (1,7)	6,0 ± 0,1 (1,7)
Cd*	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Co*	80,0 ± 6,5 (8,1)	78,6 ± 5,9 (7,5)	86,0 ± 4,4 (5,1)	397 ± 14 (3,5)	393 ± 35 (8,9)	385 ± 29 (7,5)
Cr*	39,4 ± 1,2 (3,0)	39,0 ± 2,6 (6,7)	39,5 ± 1,2 (3,0)	163 ± 9 (5,5)	163 ± 7 (4,3)	164 ± 5 (3,0)
Cu*	19,8 ± 1,6 (8,1)	19,4 ± 2,2 (11,3)	19,1 ± 2,7 (14,1)	31,5 ± 0,3 (1,0)	31,6 ± 0,3 (0,9)	31,8 ± 0,8 (2,5)
Fe	3,4 ± 0,4 (11,8)	3,6 ± 0,4 (11,1)	3,0 ± 0,2 (6,7)	9,9 ± 0,6 (6,1)	9,9 ± 0,5 (5,0)	9,9 ± 0,3 (3,0)
K	11,5 ± 0,9 (7,8)	11,3 ± 0,3 (2,6)	11,5 ± 0,6 (5,2)	8,5 ± 0,1 (1,2)	8,7 ± 0,4 (4,6)	8,8 ± 0,3 (3,4)
Li*	880 ± 24 (2,7)	880 ± 56 (6,4)	899 ± 119 (13,2)	47,2 ± 0,4 (0,8)	47,4 ± 0,5 (1,0)	47,8 ± 1,5 (3,1)
Mg	3,6 ± 0,1 (2,8)	3,5 ± 0,1 (2,8)	3,6 ± 0,1 (2,8)	31,1 ± 1,2 (3,8)	31,6 ± 0,5 (1,6)	31,5 ± 2,4 (7,6)
Mn	< LD	< LD	< LD	529 ± 10 (1,9)	522 ± 6 (1,1)	525 ± 4 (0,8)
Na	4,2 ± 0,4 (9,5)	4,2 ± 0,1 (2,4)	4,2 ± 0,3 (7,1)	4,6 ± 0,1 (2,2)	4,7 ± 0,5 (10,6)	4,6 ± 0,2 (4,3)
Ni	< LD	< LD	< LD	198 ± 27 (13,6)	191 ± 6 (3,1)	208 ± 19 (9,1)
Pb*	63,5 ± 4,2 (6,6)	60,8 ± 8,3 (11,5)	62,4 ± 4,5 (7,2)	105 ± 8 (7,6)	104 ± 20 (19,2)	103 ± 12 (11,6)
Ti	2,9 ± 0,3 (10,3)	3,0 ± 0,1 (3,3)	3,0 ± 0,1 (3,3)	3,4 ± 0,1 (2,9)	3,3 ± 0,3 (9,1)	3,5 ± 0,5 (14,3)
Zn*	992 ± 45 (4,5)	979 ± 24 (2,4)	971 ± 136 (14,0)	284 ± 9 (3,2)	286 ± 8 (2,8)	290 ± 8 (2,8)

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

De acordo com as Tabelas 27 e 28, alguns elementos apresentaram concentrações inferiores ao LD, mesmo para os métodos comparativos, os quais utilizam maiores quantidade de amostras para a decomposição ácida. Apesar disso, foi possível validar os resultados, pois pelo menos em uma amostra foram obtidas as concentrações para os três métodos, como no caso dos elementos Cd e Ni.

Os resultados obtidos entre os métodos de preparo de amostras foram semelhantes, conforme avaliação através do teste estatístico t pareado com um limite de confiança de 95 %. Com isso, o método proposto de decomposição ácida com ultrassom pode ser aplicado com segurança para amostras de louças cerâmicas, visto que a comparação de métodos é uma forma de validação. O método proposto US mostrou-se mais preciso do que os demais, visto que apresentou um menor valor médio de RSD, equivalente a 4,9 %, enquanto que para os métodos SA e SF esse valor foi de 5,3 e 5,9 %, respectivamente.

O Apêndice E mostra a aplicação do método US para um total de 101 amostras de louças cerâmicas, as quais estão divididas entre nacionais e importadas. Assim como para validação, também foram determinados os analitos: Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti e Zn por MIP OES.

Cabe salientar que alguns analitos determinados qualitativamente por LIBS não foram quantificados pela técnica de MIP OES, como no caso dos elementos Si e Zr. Para o Zr, não havia padrões de calibração, tornando-se inviável a sua determinação. Já para o Si, não foi possível obter curvas de calibração aceitáveis, ficando com R^2 inferiores a 0,9, o qual pode ser devido à instabilidade desse analito no padrão estoque. Por outro lado, com os estudos quantitativos foi determinada a concentração de Ni, o qual esse analito não foi identificado por LIBS. Isso se deve, possivelmente, a baixa sensibilidade dessa técnica de laser, não sendo capaz de determinar elementos em baixas concentrações.

Para uma melhor visualização dos resultados, foi construído um gráfico para cada elemento, conforme apresentados nas Figuras 45 até a 50. Através desses gráficos, é possível realizar uma comparação entre as amostras nacionais e importadas com relação a concentração média dos analitos.

Com relação aos gráficos, as amostras estão identificadas em ordem numérica crescente, ou seja, a faixa de 1 a 50 representa as nacionais, enquanto que as importadas estão desde a 51 até a 101.

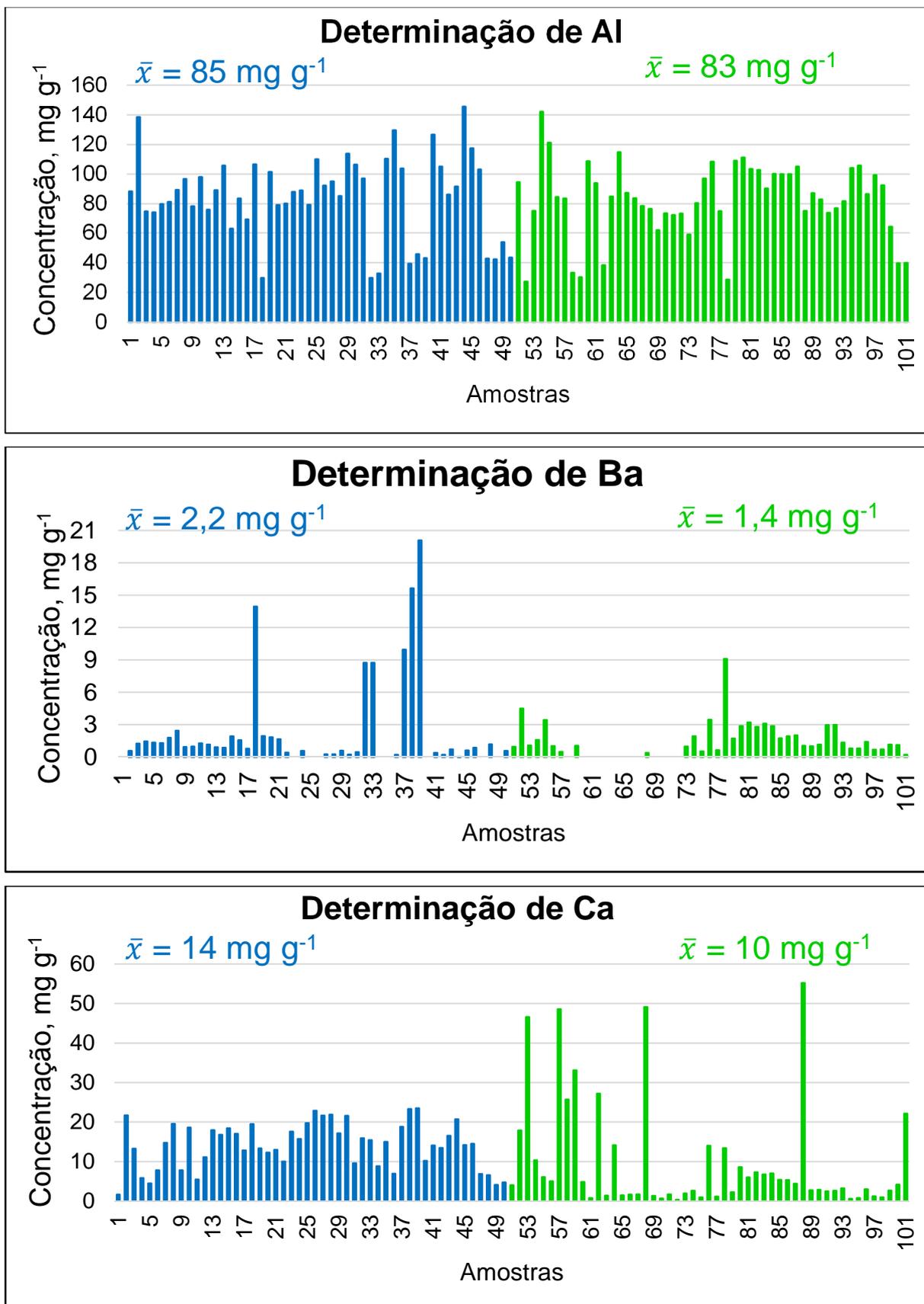


Figura 45 – Determinação quantitativa de Al, Ba e Ca por MIP OES em amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde).

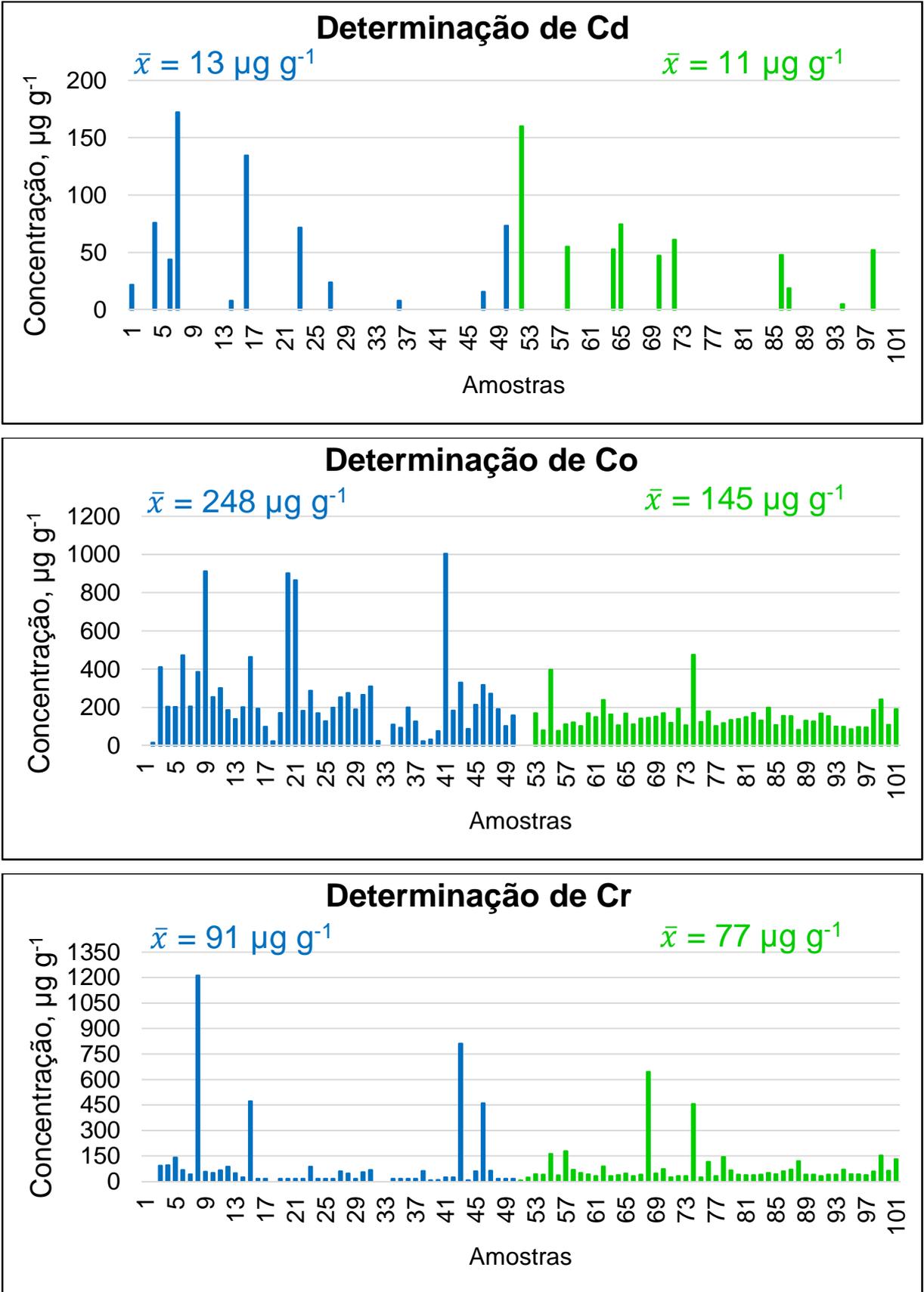


Figura 46 – Determinação quantitativa de Cd, Co e Cr por MIP OES em amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde).

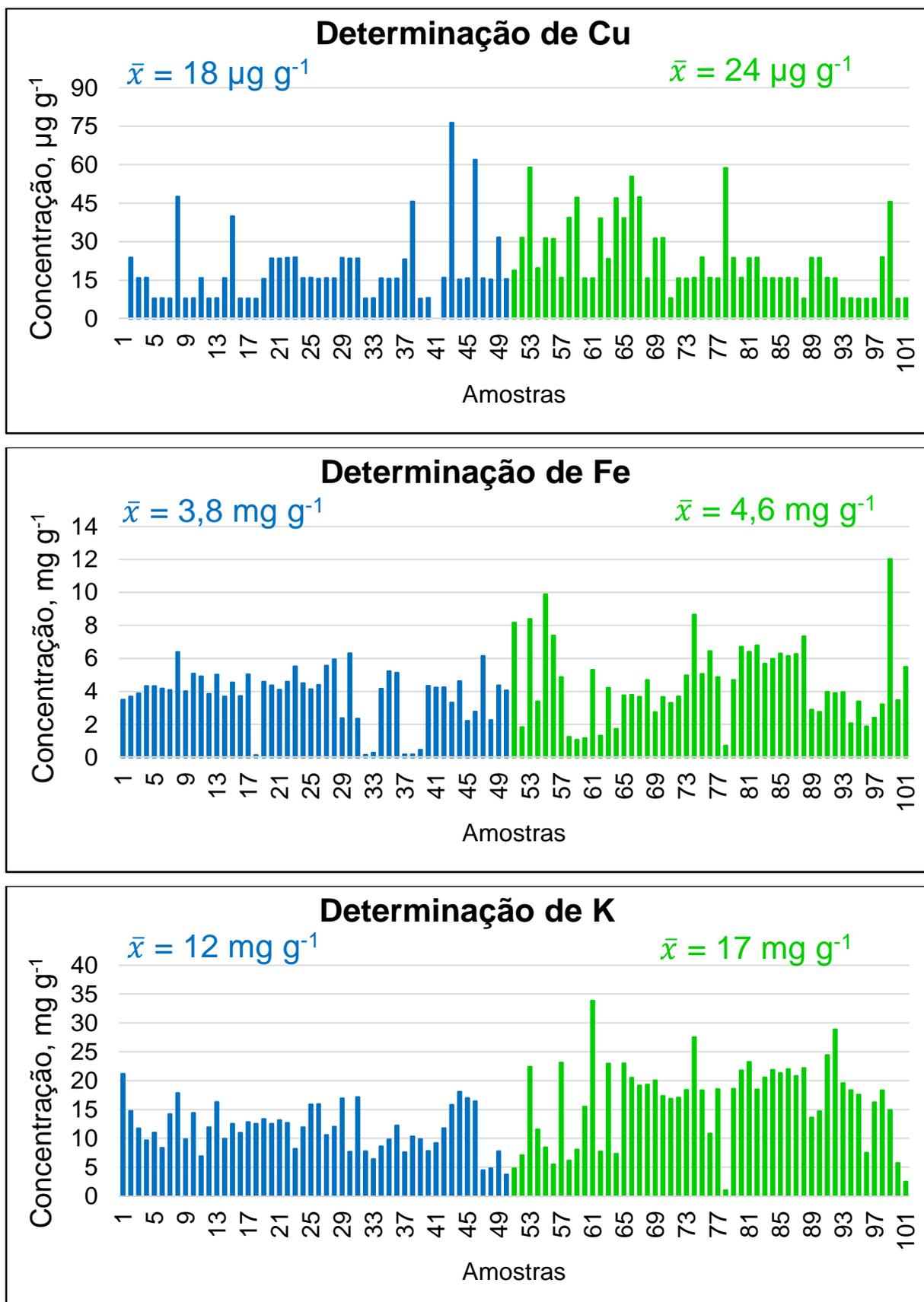


Figura 47 – Determinação quantitativa de Cu, Fe e K por MIP OES em amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde).

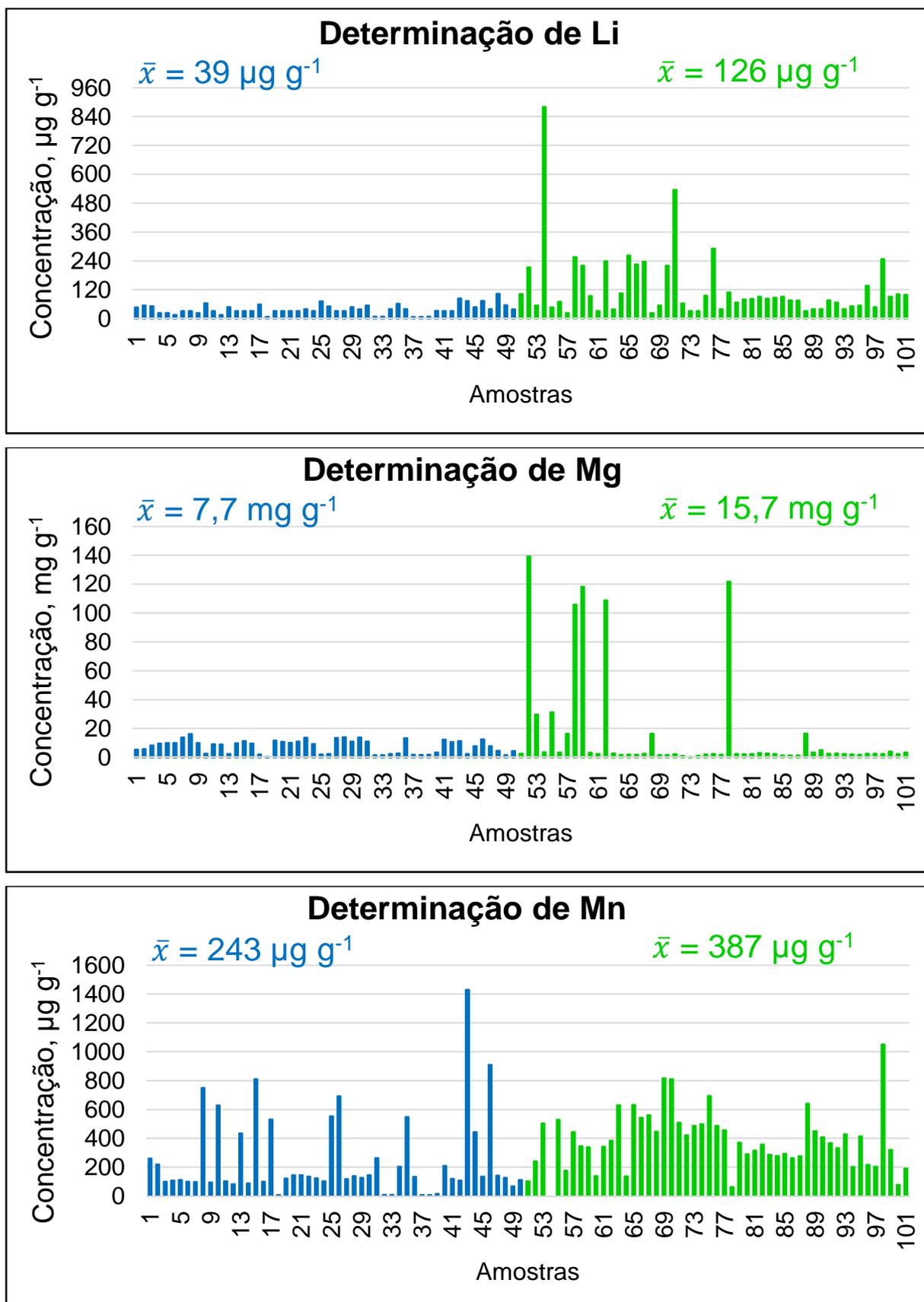


Figura 48 – Determinação quantitativa de Li, Mg e Mn por MIP OES em amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde).

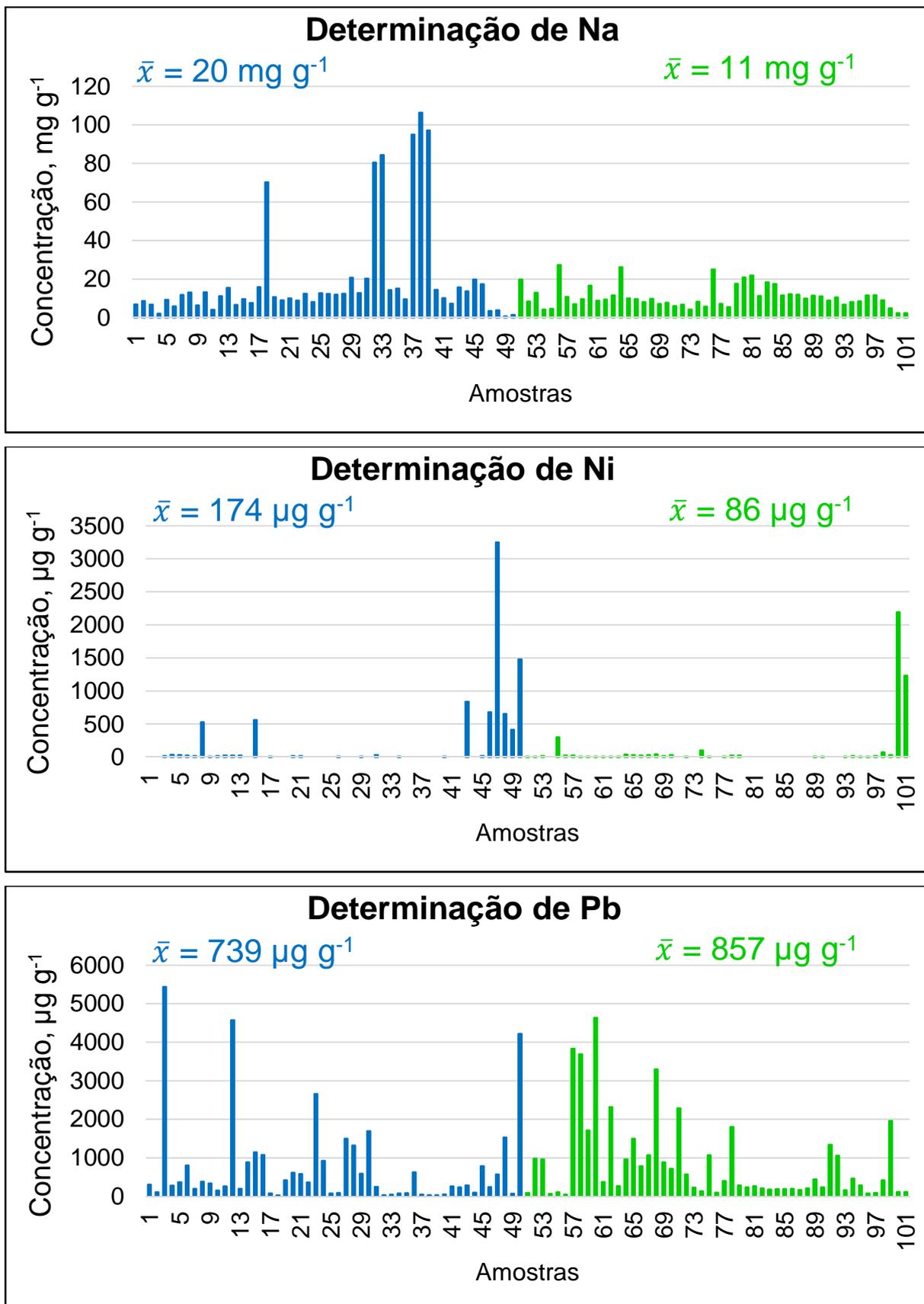


Figura 49 – Determinação quantitativa de Na, Ni e Pb por MIP OES em amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde).

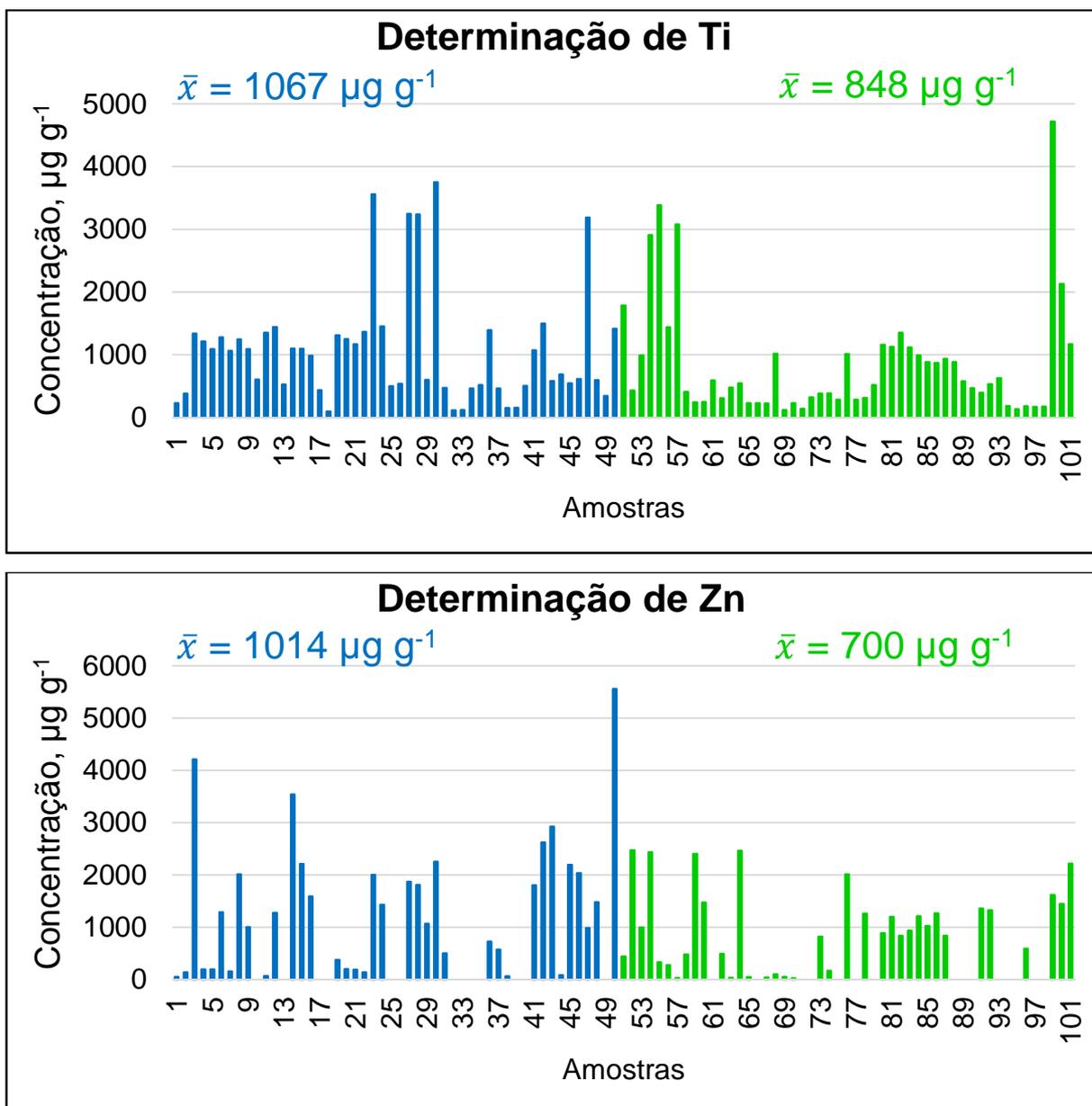


Figura 50 – Determinação quantitativa de Ti e Zn por MIP OES em amostras de cerâmicas nacionais (azul) e importadas (verde).

De acordo com os resultados quantitativos obtidos por MIP OES, a concentração média de Al foi semelhante em ambos os grupos de amostras, uma vez que esses valores foram de 85 e 83 mg g^{-1} (diferença de apenas 2 %) para as amostras nacionais e importadas, respectivamente. Conforme já discutido anteriormente, esse analito está presente em matérias primas, que são utilizadas principalmente para o preparo da massa cerâmica. Para os demais analitos que também foram identificados em 100 % das massas cerâmicas através da técnica de LIBS (Ca, K, Mg e Na), houve uma maior diferença entre as concentrações médias

para os dois grupos de amostras. Para Ca e Na essa diferença foi de 29 e 45 %, respectivamente, os quais mostraram-se presentes em maiores concentrações nas amostras nacionais. Já para o Mg e K, os valores mais intensos foram obtidos para as amostras importadas, havendo uma diferença entre as concentrações de 50,9 e 29,4 %, respectivamente.

Para o Li, as amostras importadas apresentaram uma maior concentração desse analito, havendo uma diferença entre as médias de 69 % em relação as amostras nacionais. A amostra IMP 4 destaca-se das demais, com uma elevada concentração, de aproximadamente $880 \mu\text{g g}^{-1}$. A segunda maior diferença foi observada para Ni, correspondendo a 51 %, com uma maior concentração para o grupo de amostras nacionais. A amostra com maior concentração foi a NAC 47, com aproximadamente $3,2 \text{ mg g}^{-1}$. Esse analito geralmente é oriundo do NiO, o qual faz parte da composição de diversos pigmentos cerâmicos, tais como os de coloração verde, amarelo, cinza, marrom e entre outro (BONDIOLI, MANFREDINI, OLIVEIRA, 1998; GAZULLA et al., 2007; MASLENNIKOVA, PISHCH, RADION, 2006).

Os analitos Ba, Ti e Zn, os quais são provenientes de matérias primas utilizadas principalmente para o preparo de esmaltes cerâmicos, conforme já discutido anteriormente, apresentaram maiores concentrações médias para as amostras nacionais. Os dois grupos de amostras apresentam uma diferença entre as médias de aproximadamente 36, 21 e 31 %, respectivamente.

Com relação ao Fe, a maior média de concentrações foi obtida para as cerâmicas importadas, porém com uma pequena diferença (17 %) em relação ao grupo de amostras nacionais. Conforme os resultados das análises por LIBS, esse analito se mostrou presente em todos os pontos de amostragem, mas a sua principal fonte é através dos pigmentos.

Para o Mn, a maior média de concentração foi obtida para as amostras importadas, com uma diferença de 37 % em relação ao outro grupo de amostras. Entretanto, a amostra que registrou a concentração mais elevada foi uma nacional (NAC 43), que trata-se de uma xícara de coloração preta. Conforme já discutido, esse analito está presente em pigmentos dessa cor, o que justifica o resultado obtido. As demais amostras nacionais, que contém apenas essa coloração em toda a superfície, tais como a NAC 8, 15 e 46, também apresentaram concentrações elevadas desse analito.

Um comportamento semelhante foi observado para Cr e Cu, com as maiores concentrações registradas para as amostras nacionais de coloração preta. Assim como o Mn, ambos os analitos também são encontrados em pigmentos desse cor. A maior concentração média de Cr foi obtida para as amostras nacionais (com uma diferença de 15 %), enquanto que para o Cu foram as amostras importadas que obtiveram a maior média (com uma diferença de 25 %).

Para o Co, a maior concentração média foi obtida para as amostras nacionais, correspondendo a uma diferença de aproximadamente 41 % em relação ao outro grupo de cerâmicas. A maior concentração foi registrada para amostra NAC 41, que trata-se de uma caneca de coloração azul. Isso justifica essa elevada concentração, pois conforme já discutido anteriormente, esse analito faz parte da composição de pigmentos azulados.

Para o Cd, apenas em 21 amostras foi possível a quantificação desse analito, sendo que a grande maioria apresentou concentrações inferiores ao limite de detecção. As concentrações médias entre os grupos de cerâmicas apresentaram uma diferença de aproximadamente 15 %, das quais a amostra IMP 2 foi a que registrou a maior concentração, para o grupo das importadas, em relação as demais. Essa amostra é uma caneca que contém desenhos coloridos em sua superfície, e possivelmente a tinta utilizada para a decoração é a fonte desse analito. Com relação as cerâmicas nacionais, as amostras NAC 7 e 16 são as que apresentaram maiores concentrações, sendo que ambas são xicaras de coloração vermelha. Isso é devido ao pigmento utilizado, pois conforme já foi discutido anteriormente, o Cd se faz presente em pigmentos coloridos, como o vermelho, amarelo e laranja.

Com relação ao Pb, todas as amostras analisadas apresentaram concentração desse analito, porém foram as cerâmicas importadas que apresentaram uma maior média, equivalente a $857,13 \mu\text{g g}^{-1}$, com uma diferença de 14 % em comparação ao grupo das nacionais. Entretanto, o maior valor foi obtido para uma amostra nacional (NAC 3), a qual trata-se de uma tigela de coloração roxa. Esse analito pode ser oriundo de fundentes utilizados no preparo dos esmaltes, bem como de pigmentos coloridos, conforme já relatado em discussões anteriores.

Através dos estudos com a técnica de LIBS, alguns elementos foram determinados apenas em pontos de amostragem situados na superfície cerâmica. Esses analitos fazem parte da composição dos pigmentos utilizados para decoração das louças, como no caso do Cd, Co, Cr, Cu, Mn e Pb. Entretanto, os resultados

quantitativos por MIP OES apontam a presença desses analitos em praticamente todas as amostras, e não somente naquelas que contém pigmentos com colorações correspondentes a esses elementos. Um exemplo que pode ser citado é para o Cu, o qual foi identificado qualitativamente apenas nos pigmentos azul, verde e preto, mas através das análises quantitativas foi possível a sua determinação em 98 % do total das amostras. A presença desses elementos pode ser atribuída a possíveis impurezas, as quais estão contidas em matérias primas, ou até mesmo por contaminações durante algum processo industrial.

Para um controle efetivo da qualidade das louças cerâmicas, deve haver uma avaliação da composição química do material em diferentes pontos durante a produção industrial. Essa avaliação deve acontecer principalmente nas argilas a serem escolhidas como matérias primas, visto que esses serão a base da massa cerâmica. Também é importante realizar análises após o transporte, trituração, sazonalidade, moagem e armazenamento do material, as quais são etapas que antecedem a moldagem das louças e dos acabamentos finais. Além disso, as matérias primas utilizadas para preparo dos esmaltes e pigmentos devem ser avaliadas, garantindo assim uma peça cerâmica com maior controle sobre a sua composição química (CHRISTOFOLETTI et al., 2003; SOUZA et al., 2000).

Na primeira parte experimental dessa tese, foi realizada a determinação de Cu, Fe, Mg e Zn por F AAS nas amostras IMP 1-6 e NAC 1-2, conforme apresentado nas Tabelas 11 e 12 (ver tópico 5.5). Comparando os resultados obtidos por ambas as técnicas (F AAS e MIP OES), a maior discrepância foi registrada para o Cu, com uma diferença média de 71,6 % entre os valores de concentrações. Para todas as amostras, as maiores concentrações foram obtidas pelas análises com a técnica de F AAS. Para cada análise, as amostras de louças cerâmicas foram preparadas a partir de alíquotas diferentes, as quais foram coletadas após o procedimento de moagem em diferentes dias. Isso pode ser o motivo dessa grande diferença entre os resultados, o que mostra que esse analito não está homogeneamente distribuído na louça cerâmica. Provavelmente, para as análises por F AAS, foi separado fragmentos para a moagem que continha maior parte da superfície esmaltada, pois é onde encontra-se a maior concentração desse analito, conforme foi constatado pelos estudos realizados anteriormente com a técnica de LIBS. Em contrapartida, para as análises por MIP OES, possivelmente foi selecionada uma alíquota com maior quantidade da massa cerâmica, pois é a região com menor incidência de Cu.

Para evitar esse inconveniente, o correto seria realizar um única moagem com toda a peça cerâmica, aumentando a homogeneidade das alíquotas a serem separadas para os posteriores procedimentos de preparo de amostras e análise instrumental.

Para os demais analitos (Fe, Mg e Zn), as análises realizadas pelas técnicas de F AAS e MIP OES apresentaram uma pequena diferença entre as concentrações, a qual foi em média de 5,2, 8,8, e 8,6 % para Fe, Mg e Zn, respectivamente. Ao contrário do Cu, esses analitos encontram-se distribuídos de forma mais homogênea na peça cerâmica.

Na segunda parte experimental, estão apresentadas as concentrações de Cd, Cr e Pb nas amostras IMP 1-49 e NAC 1-13, que foram determinados pela técnica de GF AAS, conforme apresentado na Tabela 19 (ver tópico 7.8) e no Apêndice B. Esses analitos também foram avaliados por MIP OES, podendo então realizar uma comparação entre os valores obtidos para ambas as técnicas.

Para o analito Cd, as análises realizadas pela técnica de GF AAS registraram concentrações inferiores ao LD para uma quantidade inferior de amostras, quando comparada com os valores obtidos por MIP OES. Isso se deve a detectabilidade da técnica de análise, pois o GF AAS é capaz de determinar concentrações menores por conta de sua maior sensibilidade. Essa diferença entre as técnicas na determinação desse analito também pode ser observada pelo LD e LQ, os quais são aproximadamente 22 vezes menor para a técnica de GF AAS. Para as amostras que apresentaram concentrações superiores ao LD em comum para as duas técnicas, a diferença entre esses valores foi pequena, sendo em média de 4,4 %.

Os demais analitos também não apresentaram uma grande diferença entre as concentrações, sendo em média de 6,7 e 6,5 % para Cr e Pb, respectivamente. A comparação entre análises em dias diferentes por técnicas distintas foi de extrema importância, mostrando a eficiência do método proposto por decomposição ácida assistida por ultrassom, uma vez que pode ser aplicado tanto em determinação monoelementares por absorção atômica, como também em determinações multielementares por emissão atômica.

Parte Experimental 4:

Uso de método quimiométrico para classificação de amostras de louças cerâmicas após análise pela técnica de LIBS.

10. Materiais e métodos

10.1. Instrumentação

Para a análise das amostras de louças cerâmicas, foi utilizada a técnica de LIBS, conforme descrição apresentada na terceira parte experimental dessa tese. Todas as condições operacionais foram mantidas as mesmas, o que incluem a energia do laser, tempo de duração de cada pulso, distância da lente focalizadora, tempo de atraso, tempo de integração e acúmulo de 5 pulsos de laser para a obtenção de espectros de emissão. Além disso, o suporte de amostras utilizado para as análises, bem como a forma de alinhamento entre a lente coletora e o local de formação do plasma, também são idênticos ao que já foi apresentado (ver tópico 8.1).

10.2. Amostras

Os produtos cerâmicos podem ser produzidos em vários países e apresentar características visuais semelhantes, porém a grande diferença existente é com relação a composição química. Mundialmente há uma diversidade de matérias primas, o que possibilita que cada país produza peças cerâmicas exclusivas, ou seja, com matérias primas diferentes. Sendo assim, a parte interna das amostras (massa cerâmica) pode ser utilizada para diferenciar louças de nacionalidades distintas.

Nesse estudo, foram analisadas 100 amostras de louças cerâmicas, as quais foram adquiridas em comércio local de Pelotas/RS e Campinas/SP, sendo divididas em 50 de fabricação nacional (provenientes da região sul e sudeste do Brasil) e 50 de fabricação importada (provenientes principalmente da China e Malásia). Essas amostras estão identificadas como IMP 3-52 e NAC 1-50, podendo serem observadas com detalhes no Apêndice A.

Todas as amostras foram primeiramente lavadas e secas, para posteriormente serem quebradas. Para as análises por LIBS, foi selecionado um pequeno fragmento contendo a massa cerâmica, o qual deve ser plano para que o laser seja focalizado de forma correta, garantindo o alinhamento entre o local de formação do plasma e a lente coletora da radiação.

10.3. Tratamento dos dados

Após as análises por LIBS, foram obtidos um espectro de emissão para cada uma das 100 amostras de louças cerâmicas. Esses espectros possuem uma faixa de comprimento de onda de 200 a 900 nm, correspondendo a um total de 26.572 variáveis. Através de um tratamento inicial dos espectros, foi possível a redução no número dessas variáveis para 8.858, que ocorreu após a aplicação do filtro *Savitsky-Golay* com uma janela de 3 pontos. Em seguida, os dados espectrais obtidos foram tratados de três maneiras diferentes e submetidos as mesmas análises quimiométricas.

Para o primeiro modo de tratamento, foi considerada praticamente toda a faixa de comprimento de onda obtida nos espectro de emissão, de 250 a 850 nm. Na segunda forma de tratamento dos dados, foram identificadas a presença de alguns analitos nas massas cerâmicas e levado em consideração apenas as faixas correspondente as esses elementos: Mg II (279,9 - 280,6 nm), Si I (287,8 - 288,6 nm), Ti II (334,6 - 335,3 nm), Al I, Ca II (395,8 - 397,5 nm) e Na I (588,4 - 590,2 nm). Já para o terceiro modo de tratamento, foi utilizado as intensidades máxima de emissão desses seis analitos, obtidas a partir das seguintes linhas: 280,3, 288,2, 334,9, 396,2, 396,9 e 588,9 nm para Mg II, Si I, Ti II, Al I, Ca II e Na I, respectivamente. Para diferenciar os tratamento dos dados, esses três modos foram identificados como espectro total, faixas espectrais e intensidades máximas.

Na análise quimiométrica dos dados, foi construída uma PCA com 7 componentes principais para cada grupo de cerâmicas, ou seja, uma referente as 50 amostras nacionais e outra para as 50 amostras importadas. Para cada grupo, foi aplicado um algoritmo de Kennard-Stone para separar as amostras em um conjunto de calibração e outro de validação externa, com 35 e 15 amostras, respectivamente. Subsequentemente, as louças cerâmicas foram classificadas através dos modelos SIMCA e LDA, para os três modos de tratamento dos dados. Toda essa análise quimiométrica foi conduzida através do software The Unscrambler X, versão 10.3 (CAMO).

11. Resultados e discussão

11.1. Avaliação da precisão após análise de amostra de cerâmica por LIBS em diferentes dias

Para esse estudo, foram selecionadas três amostras de louças cerâmicas, sendo duas importadas (IMP 9 e IMP 45) e uma nacional (NAC 3), nas quais foram analisadas a parte interna (massa cerâmica) através da técnica de LIBS. Foram realizadas um total de três análises, em intervalos de 48 horas, obtendo os espectros de emissão através do acúmulo de 5 pulsos de laser. Na Tabela 29 estão apresentados os resultados de intensidades máximas de emissão para Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti, que são os elementos abordados nessa parte experimental, para os comprimentos de onda equivalentes a 396,2, 396,9, 280,3, 588,9, 288,2 e 334,9 nm, respectivamente.

Tabela 29 - Intensidades de emissão de Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti para avaliação da precisão após análises com intervalos de 48 horas obtidos por LIBS (n = 3).

Analito	Intensidades de emissão, $\bar{x} \pm sd$ (RSD, %)		
	IMP 9	IMP 45	NAC 3
Al I	193932 \pm 73786 (38,0)	345397 \pm 78553 (22,7)	348689 \pm 61058 (17,5)
Ca II	1049906 \pm 304108 (29,0)	91647 \pm 25522 (27,8)	319491 \pm 94751 (29,6)
Mg II	388390 \pm 64090 (16,5)	35903 \pm 11601 (32,3)	189840 \pm 28171 (14,8)
Na I	47424 \pm 1549 (3,3)	41973 \pm 9869 (23,5)	43324 \pm 14185 (32,7)
Si I	193850 \pm 61650 (31,8)	199213 \pm 32897 (16,5)	184458 \pm 24252 (13,1)
Ti II	3088 \pm 1429 (46,3)	3226 \pm 1046 (32,4)	27451 \pm 6344 (23,1)

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

Conforme os valores apresentados na Tabela 29, foi obtido um RSD baixo apenas para a amostra IMP 9 na determinação de Na. Para os demais elementos e amostras, os RSD's foram superiores a 13 %, chegando até a 46,3 %, mostrando uma baixa precisão entre os resultados.

Conforme já discutido na terceira parte experimental dessa tese (ver tópico 9.3), em análises por LIBS é amostrada uma pequena quantidade de amostra, a qual

muitas vezes não é representativa, resultando em uma baixa precisão dos resultados, sendo cada vez mais significativo para amostras com pouca homogeneidade. Além disso, um parâmetro mal ajustado na técnica de análise, como por exemplo um desalinhamento entre o local de formação do plasma e a lente coletora de radiação, também é um fator que pode influenciar na precisão dos resultados.

No estudo realizado por BRIDGE et al. (2007), também foi avaliada a precisão entre os resultados obtidos por LIBS. Para isso, os autores analisaram amostras de vidro em três dias diferentes, obtendo como resultado um elevado RSD, que em média foi superior a 24 %. Esse valor é próximo ao obtido no presente estudo, o qual apresentou um RSD médio de 27,5, 25,9 e 21,8 % para as amostras IMP 9, IMP 45 e NAC 3, respectivamente. De acordo com esses autores, é preferível realizar todas as análises por LIBS em um único dia, a fim de aumentar a precisão dos resultados.

Um outro estudo foi realizado, mas apenas com a amostra NAC 3, que consistiu em avaliar a precisão a partir da análise de cinco diferentes pontos da massa cerâmica, o qual foi realizado em um mesmo dia e com o acúmulo de 5 pulsos de laser. Os resultados estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 – Intensidades de emissão de Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti para avaliação da precisão após análise em um mesmo dia (n = 5).

Analito	Intensidades de emissão	
	$\bar{x} \pm sd$	RSD (%)
Al I	123412 ± 6018	4,9
Ca II	121395 ± 10451	8,6
Mg II	100681 ± 13050	13,0
Na I	17061 ± 1759	10,3
Si I	82597 ± 7331	8,9
Ti II	19942 ± 3379	16,9

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

De acordo com a Tabela 30, as intensidades de emissão para os analitos são diferentes dos valores apresentados na Tabela 29, o que confirma a imprecisão entre medidas realizadas em dias diferentes. Entretanto, para análises em um único dia, foi obtido um RSD médio de 10,4 %, o qual é inferior aos valores médios registrados no

estudo anterior. Isso confirma o relatado por BRIDGE et al. (2007), que é preferível realizar as análises por LIBS em um mesmo dia, a fim de aumentar a precisão entre as medidas.

Nessa parte experimental, serão avaliadas um grande número de amostras (100 louças cerâmicas), o que requer um elevado tempo e impossibilita realizar a análise de todas essas amostras em um único dia. Sendo assim, as cerâmicas foram divididas em dois grupos, sendo que no primeiro dia foram obtidos os espectros das 50 amostras importadas e, no segundo dia, das 50 amostras nacionais. Com isso, é possível minimizar a imprecisão entre as amostras presentes em um mesmo grupo.

11.2. Avaliação dos espectros obtidos por LIBS

Através dos espectros obtidos após análises pela técnica de LIBS, foi possível a identificação de analitos presentes na massa cerâmica, os quais são comuns em todas as amostras avaliadas. Sendo assim, foram considerados apenas seis elementos para esse estudo, os quais apresentaram sinais bem definidos e com elevadas intensidades de emissão. Esses elementos com seus respectivos comprimentos de onda são: Al (396,20 nm), Ca (396,85 nm), Mg (280,27 nm), Na (588,99 nm), Si (288,15 nm) e Ti (334,94 nm). A Figura 51 mostra o espectro de emissão para duas amostras de louças cerâmicas, sendo uma de fabricação importada e outra nacional, as quais foram selecionadas de forma aleatória.

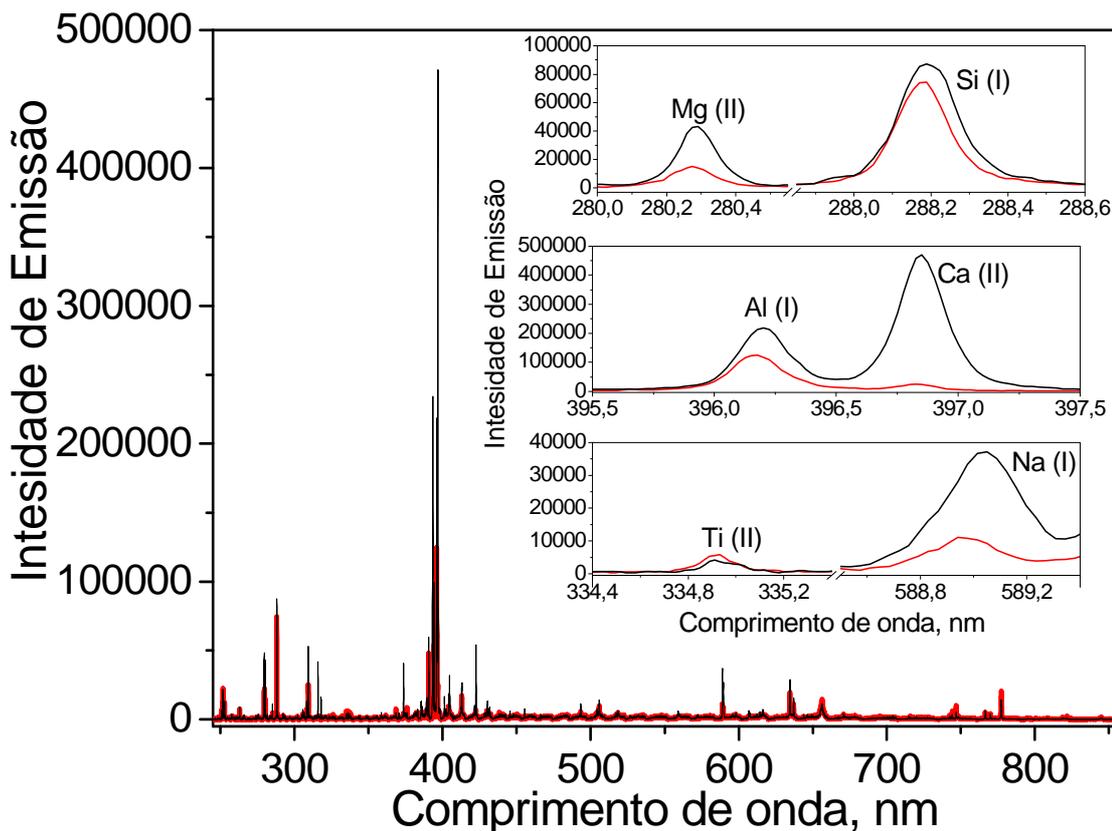


Figura 51 - Espectro obtido por LIBS para amostra de cerâmica nacional (preta) e importada (vermelha). Identificação de Mg II, Si I, Al I, Ca II, Ti II e Na I.

De acordo com os espectros apresentados na Figura 51, é possível observar que há uma diferença entre as intensidades de emissão dos analitos para cada uma das amostras. Dentre todos os elementos, a maior variação é para o Al e Ca, pois em todas as massas cerâmicas nacionais foi registrado intensidades baixas para Al e elevadas para Ca, enquanto que o inverso foi observado para a maioria das cerâmicas importadas, ou seja, intensidades elevadas para Al e baixas para Ca.

Todos esses analitos identificados na massa cerâmica são oriundos de matéria primas utilizadas durante a fabricação, conforme já discutido na terceira parte experimental dessa tese.

11.3. Redução no número de variáveis dos espectros de emissão

Os dados provenientes de um espectro devem ser, na maioria das vezes, submetidos a um tratamento inicial, visando principalmente a eliminação do ruído, que pode estar mascarando as informações relevantes para a análise quimiométrica

(FARIAS FILHO, 2014; FERREIRA, 2015). Para isso, é necessário a aplicação de métodos matemáticos, os quais são conhecidos como técnicas de alisamento com filtros digitais. Um exemplo é o método proposto por SAVITZKY, GOLAY (1964), que é muito utilizado e ficou conhecido como filtro *Savitsky-Golay*. A Figura 52 destaca uma faixa de comprimento de onda, pela qual é possível realizar um comparação entre os espectros bruto e após a aplicação do filtro *Savitsky-Golay* com uma janela de 3 pontos. Além disso, também é apresentado os espectros para todas as amostras após o alisamento.

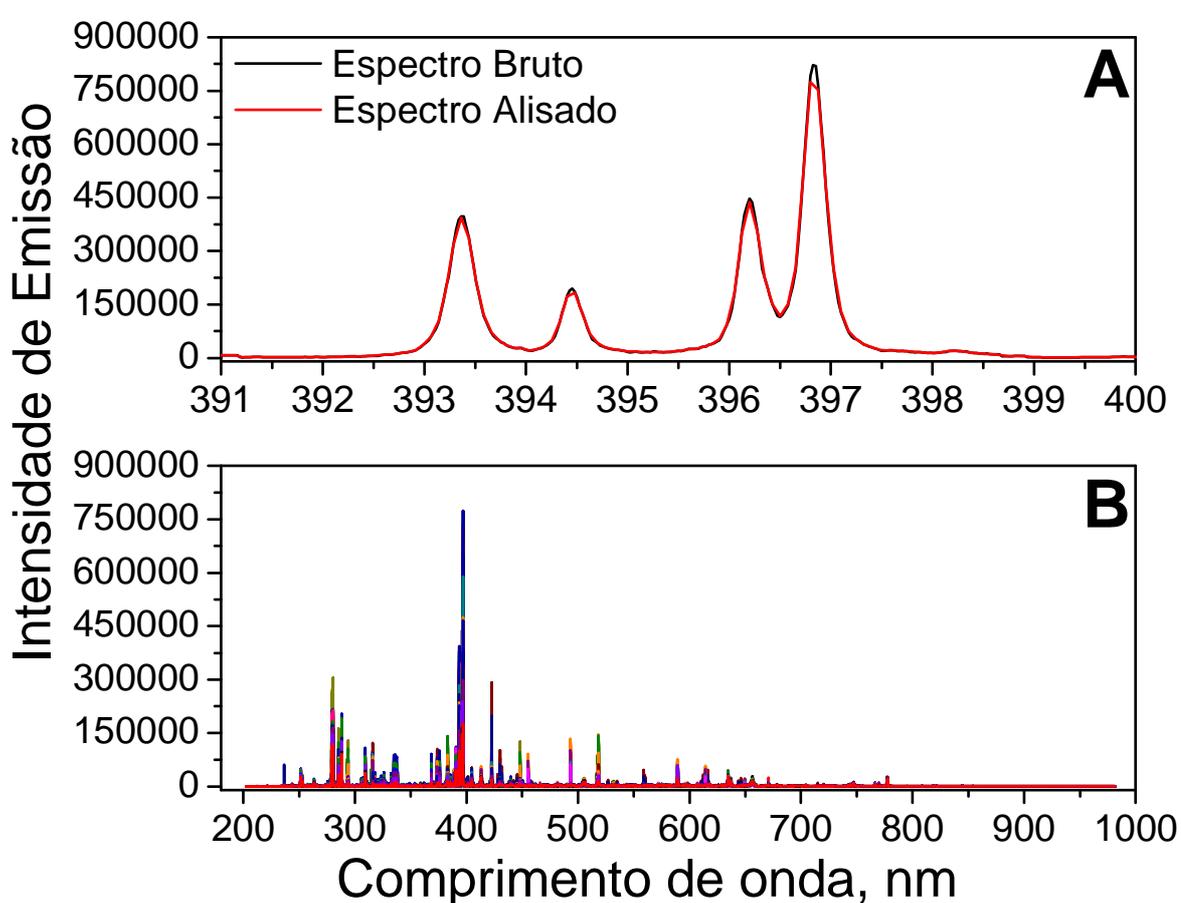


Figura 52 – (A) Comparação entre o espectro bruto e após aplicação do filtro *Savitsky-Golay*. (B) Espectro total após o alisamento para as 100 amostras de louças cerâmicas.

Conforme a Figura 52 (A), é possível observar que o método de alisamento não afetou significativamente a resolução espectral, além de não haver perdas de informações relevantes. Para o tratamento quimiométrico desses dados, houve um

grande aumento na velocidade de processamento dos dados, o que se deve a uma diminuição do número de variáveis, que passou de 26.572 (espectro bruto) para 8.858 (após o alisamento).

Para o tratamento de dados com essas técnicas de alisamento, primeiramente é necessário considerar um pequeno segmento (janela) contendo um número ímpar de variáveis. No espectro, essas variáveis correspondem aos comprimentos de onda, os quais possuem um valor específico de intensidades de emissão. Para a janela selecionada, é realizada uma média entre os valores de emissão, que então passará a ser o valor alisado e posicionado ao centro da janela. Esse procedimento é aplicado em toda a faixa espectral, o que reduz consideravelmente o número de variáveis, além de aumentar a razão sinal-ruído (FERREIRA, 2015).

Com relação ao número de variáveis, uma janela contendo maior quantidade de pontos será mais eficiente na minimização dos ruídos. Entretanto, um aumento dessa janela pode alterar a forma do espectro, podendo implicar na perda de informações relevantes (FERREIRA, 2015). Sendo assim, foi adotada uma janela de 3 pontos no presente estudo, o que evitou a eliminação de linhas de emissão com baixas intensidades, sem prejudicar nas posteriores análises quimiométricas.

11.4. Análise quimiométrica dos dados

11.4.1. Análise de componentes principais

Todos os resultados que foram obtidos após a análise das amostras cerâmicas por LIBS, passaram por tratamento com um método não-supervisionado de reconhecimento de padrão. Sendo assim, foi aplicado uma PCA para cada um dos modos de tratamento inicial, ou seja, para os dados utilizando o espectro total, as faixas espectrais e apenas os máximos de intensidades de emissão para os analitos Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti. Primeiramente, foram aplicadas uma PCA para todas as 100 amostras, a fim de visualizar a possibilidade de separação entre os grupos de amostras. As Figuras 53, 54 e 55 mostram um gráfico de *score* (2D e 3D) e de *loadings* para a PCA, utilizando o espectro total, faixas espectrais e intensidades máximas, respectivamente.

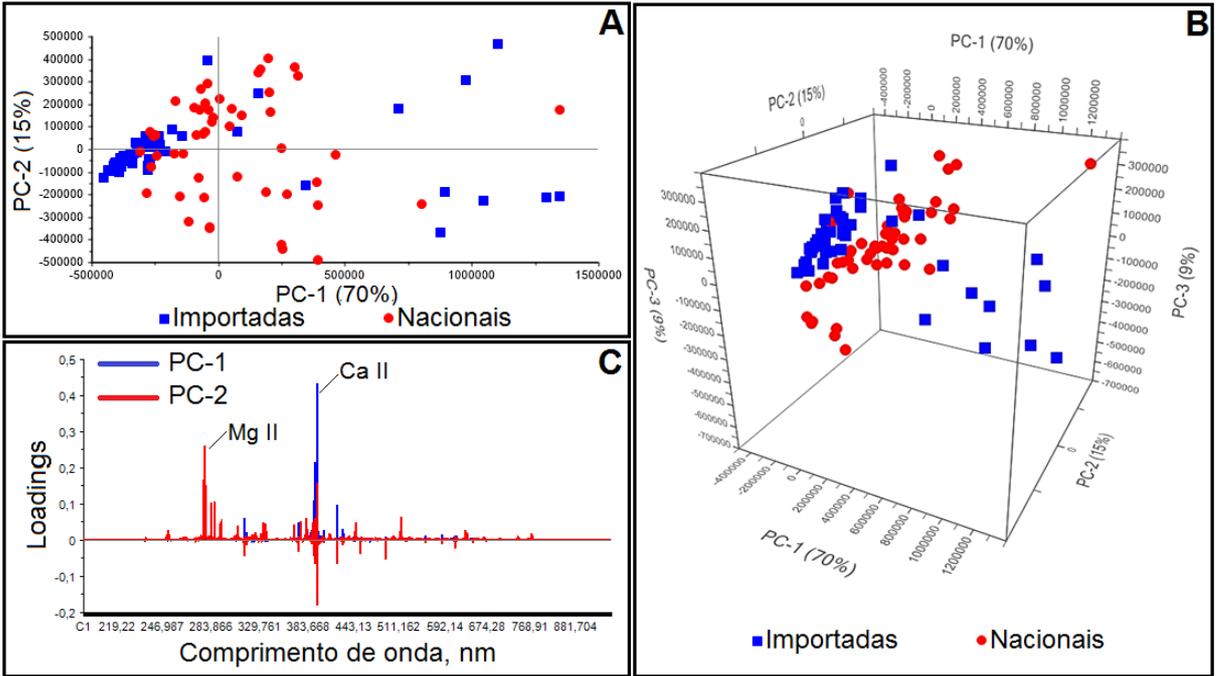


Figura 53 - Gráficos de scores, em 2D (A) e 3D (B), e gráfico de loadings (C) para a PCA dos dados obtidos pelo espectro total.

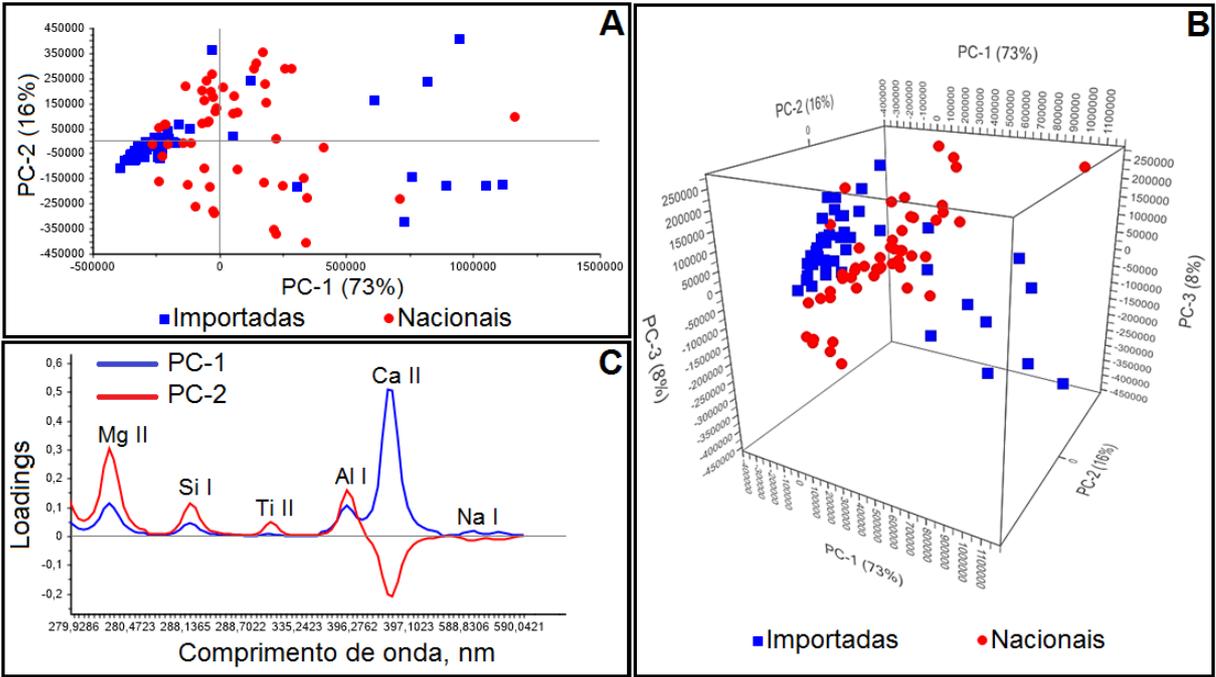


Figura 54 - Gráficos de scores, em 2D (A) e 3D (B), e gráfico de loadings (C) para a PCA dos dados obtidos a partir de faixas espectrais.

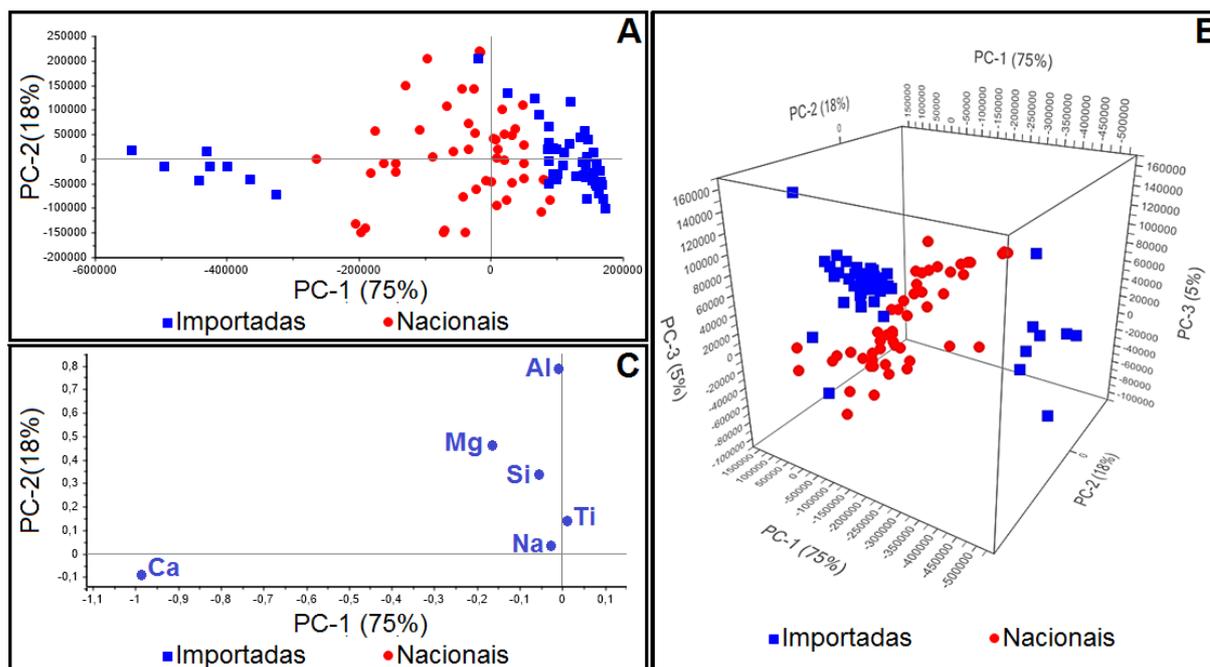


Figura 55 - Gráficos de scores, em 2D (A) e 3D (B), e gráfico de loadings (C) para a PCA dos dados obtidos a das intensidades máximas de emissão para Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti.

De acordo com os gráficos de score apresentados nas Figuras 53, 54 e 55, apesar de haver algumas sobreposições, é possível perceber uma separação entre os grupos de amostras, ficando mais evidente para o modo de tratamento utilizando apenas as intensidades máximas de emissão dos analitos. Em todos os casos, um pequeno grupo de amostras importadas (8 amostras) mostrou-se distante da maioria, ficando mais próximo do grupo das cerâmicas nacionais.

Os modelos de PCA são apresentados com duas PCs (gráficos em 2D) e três PCs (gráficos em 3D), as quais tratam-se de combinações lineares que explicam a variação no conjunto de dados originais. Sendo assim, para o modo de tratamento utilizando os espectros (Figura 53 A e B), a primeira componente explica 70 % da variância dos dados, enquanto que a segunda e terceira componentes explicam 15 e 9 %, respectivamente. Para o modo utilizando as faixas espectrais (Figura 54 A e B), as PC-1, PC-2 e PC-3 explicam 73, 16 e 8 % da variância dos dados, enquanto que utilizando apenas as intensidades máximas de emissão (Figura 55 A e B) obteve-se componentes que explicam 75, 18 e 5 % da variância, respectivamente.

Para a PC1, a qual explica a maior variância dos dados para os três modos de tratamento, a variável que tem maior contribuição para a separação das amostras é

referente ao Ca, conforme observado nos gráficos de *loadings*. Esse analito foi um dos que apresentaram a maior diferença entre as médias das intensidades de emissão, sendo de aproximadamente 32 % entre ambos os grupos, com os maiores valores para as cerâmicas nacionais.

As 8 amostras de cerâmicas importadas, que apresentaram-se mais distantes do seu grupo, possuem um elevado sinal de emissão para Ca, sendo em torno de dez vezes superior à média das demais amostras desse grupo (diferença de 91 %). Esses valores de intensidades são tão elevados que também ficou acima da média das amostras nacionais, porém com uma diferença de 65 %. Isso explica o motivo dessas amostras estarem em uma região mais próxima do grupo das nacionais, devido a essa menor diferença entre as intensidades de emissão. Esse pequeno grupo de amostras, se encontra mais à direita no gráfico de *score* para os modos utilizando o espectro total e faixas espectrais, enquanto que o inverso é observado para as intensidades máximas. Isso acontece devido aos sinais que os pesos contém no gráfico de *loadings*, conforme relatado por LYRA et al. (2010). Nos dois primeiros modos de tratamento, o Ca possui um sinal positivo para a PC-1, enquanto que para as intensidades máximas essa variável apresenta-se com um sinal negativo.

Para a PC-2, a variável que apresentou maiores pesos foi o Mg e Ca, com sinais positivo e negativo, respectivamente, conforme apresentado nos gráficos de *loadings* para os modos de tratamento com o espectro total e as faixa espectrais. Já para o outro modo, utilizando apenas as intensidades máximas de emissão, foi o Al que apresentou maior peso sobre essa PC. As demais variáveis também foram importantes para esta análise quimiométrica, porém apresentaram um peso menor para explicar a variação entre os dados.

Após essa avaliação contendo todas as amostras, pela qual foi possível perceber uma tendência na separação entre os grupos, foram construídas novas PCA's para todos os modos de tratamento dos dados, porém de forma separada entre os grupos, ou seja, uma PCA somente para as cerâmicas nacionais e outra para as importadas. Para as PCA de cada grupo de cerâmicas, foi aplicado um algoritmo para a seleção de amostras, as quais foram separadas em um conjunto para a calibração e o outro para a validação externa. Sendo assim, foi utilizado o algoritmo de Kennard-Stone, selecionando 35 e 15 amostras de cada grupo, totalizando 70 e 30 amostras para a calibração e validação, respectivamente. Posteriormente, uma nova PCA foi obtida para cada um dos grupos de amostras, mas contendo apenas as

amostras selecionadas para o conjunto de calibração, uma vez que serão utilizadas em posteriores análises quimiométricas envolvendo métodos de classificação.

Esse algoritmo de Kennard-Stone seleciona as amostras com base na distância euclidiana, começando pelas duas amostras que apresentam a maior distância entre si. As próximas seleções são realizadas de forma semelhante, pois o algoritmo considera a maior distância com relação a alguma amostra já selecionada. Ao final desse processo, é formado um conjunto de amostras que representa toda a variabilidade do espaço estudado (GALVÃO et al., 2005; HONORATO et al., 2007; SOUSA et al., 2011).

11.4.2 Métodos de classificação

11.4.2.1. Classificação utilizando modelo SIMCA

Para cada uma dos modos de tratamento dos dados, as amostras de louças cerâmicas foram classificadas através do emprego de dois métodos supervisionados de reconhecimento de padrão. O primeiro método utilizado foi o SIMCA, o qual se baseia na PCA contendo as amostras do conjunto de calibração. As demais amostras foram utilizadas para a validação desse modelo, a fim de avaliar a capacidade de classificação das cerâmicas em seus respectivos grupos. A Figura 56 mostra o gráfico de *Coomans* para o modelo SIMCA com um nível de confiança de 95 %, utilizando dados provenientes do espectro total, faixas espectrais e a partir das intensidades máximas.

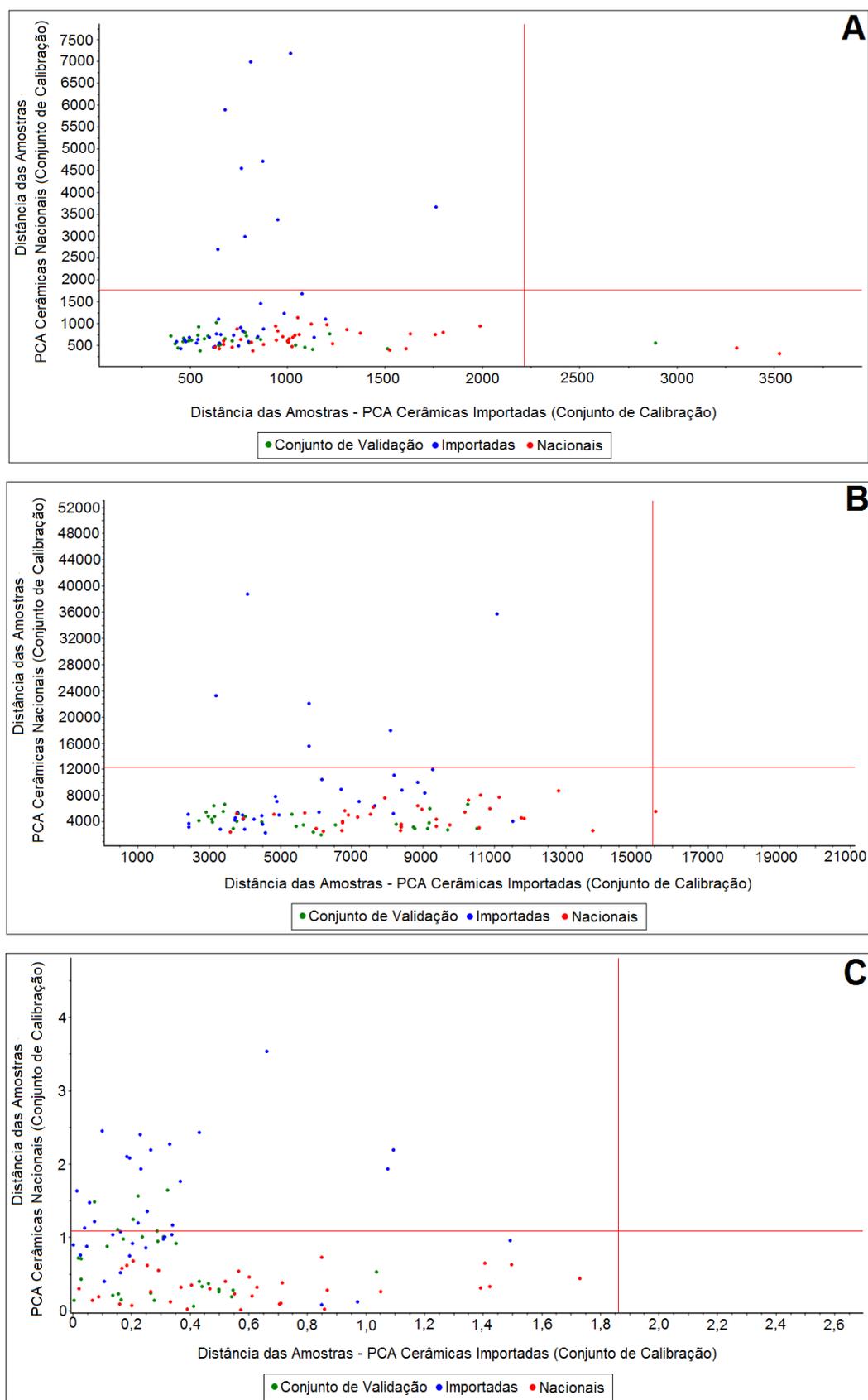


Figura 56 – Gráfico de *Coomans* para o modelo SIMCA a um nível de 95 % de confiança. Dados obtidos a partir do (A) espectro total, (B) faixas espectrais e (C) intensidades máximas de emissão para Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti.

Os gráficos de *Coomans* para modelos SIMCA são divididos em quatro quadrantes, as quais são delimitados pelos limites críticos de cada grupo de amostras. O primeiro (superior esquerdo) e quarto quadrante (inferior direito) são referentes as amostras selecionadas para a calibração do modelo, sendo um para cada grupo de amostras. O segundo quadrante (superior direito) refere-se as amostras que estão fora dos limites, não pertencendo a nenhum dos dois grupos. O terceiro quadrante (inferior esquerdo) representa uma região de sobreposição, ou seja, as amostras que se encontram nesse quadrante podem ser classificadas em ambos os grupos (FERREIRA, 2015).

Conforme os gráficos apresentados na Figura 56, as amostras do conjunto de calibração não foram separadas em seus respectivos quadrantes, sendo a maioria localizada no terceiro quadrante, ou seja, havendo uma sobreposição dessas amostras. Esse mesmo comportamento foi observado para as amostras de validação e em todos os modos de tratamento dos dados, comprometendo a capacidade preditiva desse modelo em classificar as amostras de louças cerâmicas.

Foram avaliados outros níveis de confiança para esse modelo, porém não foram observadas melhoras na classificação das amostras. As Tabelas 31 e 32 mostram o desempenho do modelo SIMCA em diferentes níveis de confiança para o conjunto de calibração e validação, respectivamente.

Tabela 31 – Desempenho do modelo SIMCA em diferentes níveis de confiança para o conjunto de calibração.

Níveis (%)	Grupo	Espectro total			Faixas Espectrais			Intensidades Máximas		
		IMP	SP	NAC	IMP	SP	NAC	IMP	SP	NAC
99,9	IMP	7	28	0	4	31	0	11	24	0
	NAC	0	35	0	0	35	0	0	35	0
99,5	IMP	9	26	0	4	31	0	13	22	0
	NAC	0	33	2	0	35	0	0	35	0
99	IMP	9	26	0	5	30	0	14	21	0
	NAC	0	33	2	0	35	0	0	35	0
95	IMP	9	26	0	6	29	0	10	16	0
	NAC	0	33	2	0	34	1	0	35	0
90	IMP	10	25	0	9	26	0	26	9	0
	NAC	0	32	3	0	33	2	0	34	1
75	IMP	13	21	0	13	18	1	29	4	0
	NAC	1	25	10	1	19	11	2	28	3

NAC: Amostras de cerâmicas nacionais; IMP: Amostras de cerâmicas importadas;
 SP: Sobreposição entre os grupos de amostras.

Tabela 32 – Desempenho do modelo SIMCA em diferentes níveis de confiança para o conjunto de validação.

Níveis (%)	Grupo	Espectro total			Faixas Espectrais			Intensidades Máximas		
		IMP	SP	NAC	IMP	SP	NAC	IMP	SP	NAC
99,9	IMP	0	15	0	0	15	0	0	15	0
	NAC	0	15	0	0	15	0	0	15	0
99,5	IMP	0	15	0	0	15	0	1	14	0
	NAC	0	15	0	0	15	0	0	15	0
99	IMP	0	15	0	0	15	0	3	12	0
	NAC	0	15	0	0	15	0	0	15	0
95	IMP	0	15	0	0	15	0	6	9	0
	NAC	0	14	1	0	15	0	0	15	0
90	IMP	0	15	0	0	15	0	11	4	0
	NAC	0	14	1	0	15	0	0	15	0
75	IMP	1	14	0	0	15	0	14	1	0
	NAC	0	13	2	0	9	6	0	15	0

NAC: Amostras de cerâmicas nacionais; IMP: Amostras de cerâmicas importadas; SP: Sobreposição entre os grupos de amostras.

De acordo com as Tabelas 31 e 32, os melhores resultados para as amostras importadas foram obtidas utilizando as intensidades máximas de emissão dos analitos com um nível de 75 % de confiança, pois foram registrados 83 e 93 % de acertos para a calibração e validação, respectivamente. Para as amostras nacionais, o maior número de acertos também ocorreu nesse mesmo nível de confiança, porém através do uso das faixas espectrais. Os acertos obtidos para essas amostras foram de 31 e 40 % para a calibração de validação, respectivamente.

Após as análises utilizando a técnica de LIBS, o modelo SIMCA não apresentou uma capacidade preditiva confiável, pois em nenhum dos modos de tratamento dos dados houve uma eficiente classificação das louças cerâmicas em seus respectivos grupos.

A literatura reporta inúmeros trabalhos que combinam a técnica de LIBS com o tratamento quimiométrico por SIMCA, os quais apresentam resultados satisfatórios para a classificação de vários tipos de amostras (MUKHONO et al., 2013;

MYAKALWAR et al., 2011; PEASE, TCHAKERIAN, 2014; PEREIRA et al., 2010; SIRVEN et al., 2009). Entretanto, esse modelo não se mostrou o mais ideal em alguns estudos, como por exemplo na classificação de solos (PONTES et al., 2009), cachaça (FARIAS FILHO, 2014) e ossos humanos (MONCAYO et al., 2015). Segundo PONTES et al. (2009), a baixa capacidade preditiva desse modelo pode estar atribuída a sobreposição entre as classes, o que classifica a maioria das amostras em dois grupos.

11.4.2.2. Classificação utilizando modelo PCA-LDA

O outro modelo utilizado para a classificação das amostras de louças cerâmicas foi o LDA, o qual também foi aplicado para os três modos de tratamento dos dados. Entretanto, esse modelo possui uma desvantagem, que trata-se da sua aplicação somente em casos que o número de variáveis é menor do que a quantidade de amostras (FERREIRA, 2015). Isso seria possível apenas para um dos modos de tratamento dos dados, que utiliza as intensidades máximas de emissão, pois o número de variáveis é bem inferior ao de amostras. Para os demais modos de tratamento, que considera o espectro total e as faixas espectrais, a quantidade de variáveis independentes são 8.858 e 109, respectivamente. Esses números são superiores ao aceitável, o que torna o modelo LDA inviável de ser utilizado.

Para contornar esse inconveniente, o número de variáveis pode ser reduzido através de construção de uma PCA, pois cada componente principal passa a ser considerada uma nova variável do modelo quimiométrico. Sendo assim, o modelo recebe a denominação de PCA-LDA, uma vez que só é possível a construção de uma LDA com base na PCA (BEKIOS-CALFA, BUENAPOSADA, BAUMELA, 2011; BERRUETA, ALONSO-SALCES, HÉBERGER, 2007; FARIAS FILHO, 2014).

A Figura 57 mostra o gráfico de *discrimination* para o modelo PCA-LDA, o qual foi construído utilizando 7 PCs e contendo as amostras do conjunto de calibração, sendo aplicado nos dados provenientes do espectro total e faixas espectrais. Para o outro modo de tratamento (intensidades máximas de emissão dos seis analitos), o modelo utilizado foi o LDA, pois não foi necessária a redução do número das variáveis através de PCA.

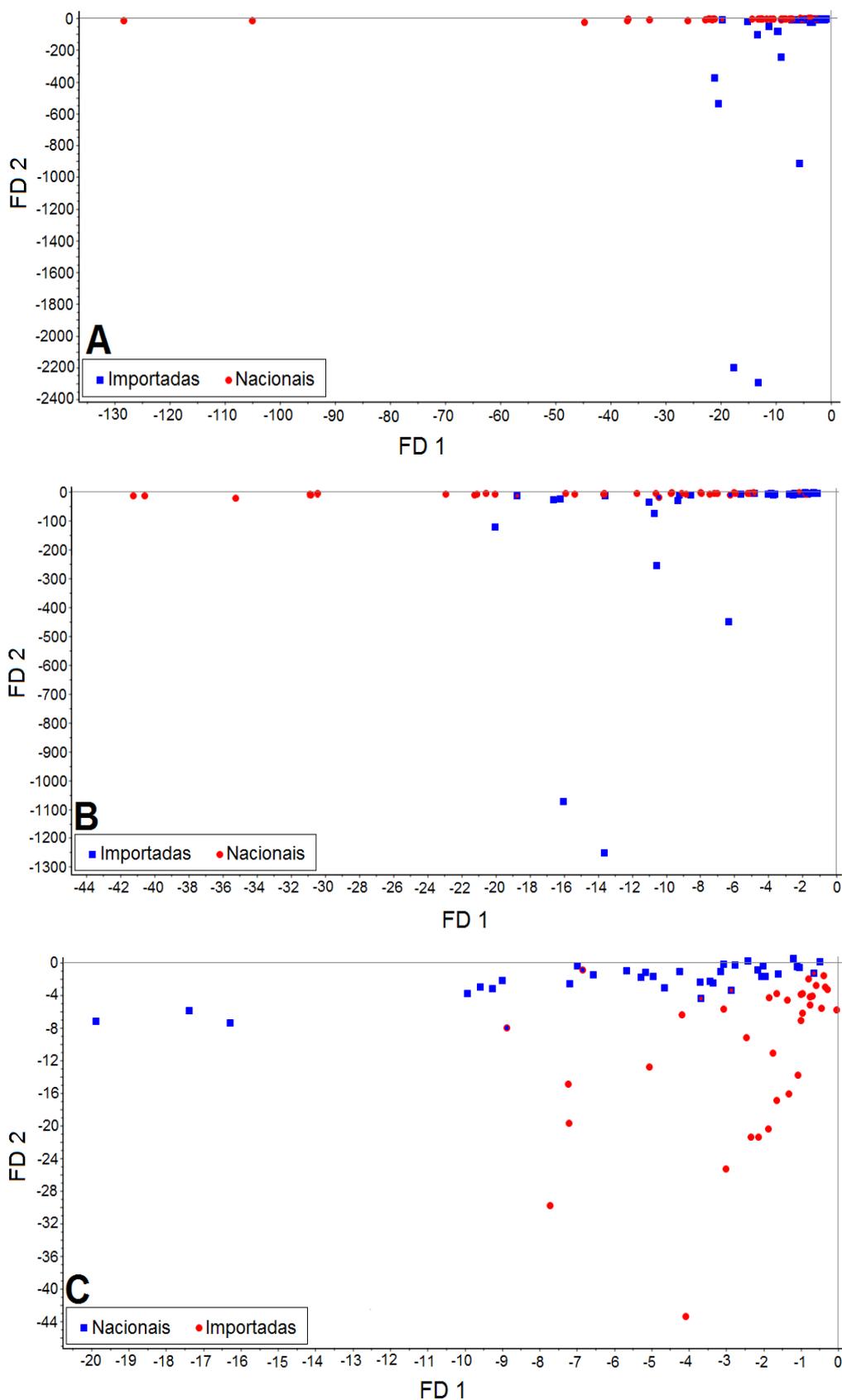


Figura 57 – Gráficos das funções discriminantes (FD) para o modelo de calibração PCA-LDA (A e B) e LDA (C). Dados obtidos a partir do (A) espectro total, (B) faixas espectrais e (C) intensidades máximas de emissão para Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti.

A representação gráfica dos modelos LDA e PCA-LDA é dividida em classes de amostras, as quais são localizadas em regiões limitadas e distintas no mesmo plano (FERREIRA, 2015). Conforme os gráficos de *discrimination* apresentados na Figura 57, para os três modos de tratamento dos dados é possível observar uma tendência de separação entre as classes de amostras. Sendo assim, as demais amostras, pertencentes ao conjunto de validação externa, foram aplicadas nesse modelo de calibração, a fim de avaliar capacidade de classificação das cerâmicas em seus respectivos grupos.

A Tabela 33 mostra o desempenho desses modelos para a classificação das amostras de louças cerâmicas, tanto para o conjunto de calibração como para o de validação externa.

Tabela 33 – Classificação de louças cerâmicas através do modelo PCA-LDA, para os modos de tratamento utilizando dados do espectro total e faixas, e LDA para as intensidades máximas de emissão.

Grupo	Espectro total			Faixas Espectrais			Intensidades Máximas		
	IMP	NAC	Acertos (%)	IMP	NAC	Acertos (%)	IMP	NAC	Acertos (%)
Conjuntos de Calibração									
IMP	33	2	94,3	32	3	91,4	33	2	94,3
NAC	4	31	88,6	3	32	91,4	3	32	91,4
Conjuntos de Validação Externa									
IMP	15	0	100,0	14	1	93,3	15	0	100,0
NAC	0	15	100,0	0	15	100,0	2	13	86,7

NAC: Amostras de cerâmicas nacionais; IMP: Amostras de cerâmicas importadas.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 33, o conjunto de calibração forneceu um número de acertos próximos entre todos os modos de tratamento dos dados. Em média, os acertos para a calibração foram de 91,4, 91,4 e 92,8 % para os dados provenientes do espectro total, faixas espectrais e intensidades máximas de emissão, respectivamente. Para o conjunto de validação, os melhores resultados foram obtidos para os dados do espectro total, com 100 % de acertos para ambos os grupos de amostras. Os demais modos de tratamento, faixas espectrais e

intensidades máximas, registraram uma média de 96,6 e 93,3 % de acertos na classificação, respectivamente.

A análise pela técnica de LIBS, aliada ao tratamento quimiométrico com o modelo PCA-LDA, permitiu obter resultados satisfatórios para a classificação das amostras de louças cerâmicas, com uma elevada capacidade preditiva para todos os modos de tratamentos dos dados. Contudo, é destacável o modo de tratamento utilizando o espectro total, pois além de apresentar os melhores resultados de classificação, esses dados passaram pelo menor tratamento quimiométrico em comparação aos demais modos, uma vez que foi necessário apenas um alisamento dos dados, a fim de reduzir o número de variáveis, para posteriormente ser construído o modelo PCA-LDA.

A literatura reporta alguns estudos que combinam a técnica de LIBS e o modelo quimiométrico LDA, para os quais são obtidos ótimos resultados de classificação (FARIAS FILHO, 2014; PONTES et al., 2009; VÍTKOVÁ et al., 2012; VÍTKOVÁ et al., 2014). Entretanto, não foram encontrados trabalhos referentes à aplicação da análise com LIBS e LDA em amostras de louças cerâmicas. O estudo realizado por CHENOWETH, FARAHANI (2015) não utiliza a técnica de LIBS, mas os dados obtidos a partir de amostras cerâmicas são tratados pelo modelo LDA. Segundo esses autores, foram obtidos 85 % de acertos na classificação de cerâmicas arqueológicas quanto à sua coloração.

Através dos estudos desenvolvidos nessa parte experimental, foram obtidas importantes informações sobre as louças cerâmicas (fabricação brasileira ou importada), através de análises simples e rápidas. Com isso, em aplicações futuras será possível identificar amostras desconhecidas, bem como evitar possíveis fraudes de amostras classificadas de forma errônea.

12. Considerações finais

Os resultados dos estudos realizados nesse trabalho, mostram a importância de haver um monitoramento de metais em louças cerâmicas, o qual serve de alerta para a população mundial e aos órgãos responsáveis pela fiscalização dos mesmos, uma vez que muitos produtos cerâmicos estão chegando até as residências sem o consumidor ter ideia da sua composição química, que pode conter elevadas concentrações de metais potencialmente tóxicos.

Foram desenvolvidos métodos de preparo de amostras via decomposição ácida com ultrassom e por amostragem de suspensão, pelos quais foram possíveis a determinação quantitativa de metais em louças cerâmicas por técnicas de espectrometria atômica. Ambos os métodos apresentaram resultados satisfatórios, quando comparados com outros métodos convencionais já descritos na literatura.

A principal preocupação é com os metais potencialmente tóxicos que podem estar presentes na superfície das louças, uma vez que é essa parte que entra em contato com os alimentos. Através dos estudos com a técnica de LIBS, foi possível conhecer a distribuição dos metais nas louças cerâmicas de fabricação nacional e internacional, sendo que a maioria se fez presente em ambas as partes das louças cerâmicas (interna e externa), visto que são provenientes de matérias primas ou fundentes utilizados para a fabricação das peças. Alguns analitos de caráter potencialmente tóxicos, apresentaram maior incidência na parte externa das amostras, o que é característico de elementos provenientes das tintas utilizadas para a decoração.

Com os estudos de lixiviação, fica evidente a necessidade de um controle rigoroso da concentração lixiviada de metais potencialmente tóxicos, uma vez que 42, 100 e 58 % das amostras avaliadas apresentaram concentrações de Cd, Cr e Pb, respectivamente, superior ao limite máximo permitido por órgãos regulamentadores. Isso é muito preocupante, pois essa concentração pode ser absorvida pelos alimentos e, conseqüentemente, levar a uma contaminação humana. Esses analitos são oriundos principalmente dos pigmentos utilizados na decoração da superfície das louças, uma vez que isso foi comprovado com base nos espectros de emissão obtidos por LIBS. Sendo assim, louças contendo muitas colorações em sua superfície não devem ser utilizadas, evitando que os alimentos entrem em contato com uma superfície imprópria.

Com base nos estudos desenvolvidos nessa Tese, é recomendado a utilização de louças contendo superfície totalmente branca, ou seja, sem nenhum detalhe colorido. Isso foi evidenciado através de uma análise dos espectros de emissão obtido por LIBS, pois as superfícies branca das amostras apresentaram os espectros “mais limpos”, com maior incidência apenas dos metais oriundos de matérias primas e sem o registro de picos relacionados aos metais potencialmente tóxicos.

Esse técnica de LIBS ainda mostrou resultados satisfatórios quando combinada com métodos quimiométricos, obtendo a classificação das amostras de louças cerâmicas em nacionais ou importadas através do modelo LDA. Com isso, é possível evitar que o consumidor seja enganado em pagar por um produto nacional e adquirir uma louça com composição química de um importado.

De um modo geral, todos os métodos de preparo de amostras utilizados, bem como as técnicas instrumentais de análise, apresentam suas características próprias. Entretanto, esses métodos e técnicas se tornaram complementares nesse estudo, enriquecendo a discussão devido à grande quantidade de resultados que foram obtidos. Qualquer um desses procedimentos poderão ser facilmente implementados em laboratórios de controle de qualidade, a fim de garantir uma maior segurança ao consumidor com relação aos produtos cerâmicos importados e nacionais destinados ao uso doméstico.

Referências bibliográficas

ABOU-ARAB, A. A. K. Release of lead from glaze-ceramic ware into foods cooked by open flame and microwave. **Food Chemistry**, v. 73, p. 163-168, 2001.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Regulamento técnico sobre embalagens e equipamentos de vidro e cerâmica em contato com alimentos. Portaria número 27, 1996.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resoluções: RE nº 899, de 29 de maio de 2003.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Draft toxicological profile for cadmium. U. S. Department of health and human services, 512 p., 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for lead. U. S. Department of health and human services, 528 p., 2007.

AGILENT TECHNOLOGIES. Especificações MP-AES Agilent 4200. 8 p., 2014. Disponível em: <http://cn.agilent.com/cs/library/specifications/public/5991-3445PTBR.pdf>. Acesso em: 30 out. 2016.

AHMAD, K.; AL-ESHAikh, M. A.; KADACHI, A. N. Characterization of alumina-based ceramic nanocomposites by laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Physics A**, v. 119, p. 1223–1229, 2015.

ALY, M. H.; ISMAEL, I. S.; BONDIOLI, F. Synthesis of coloured ceramic pigments by using chromite and manganese ores mixtures. **Cerâmica**, v. 56, p. 156-161, 2010.

AMAI, R. S.; DONATI, G. L.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 318–322, 2013.

AMAI, R. S.; ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A. Sinais de fundo em análise instrumental: uma discussão essencial em cursos de graduação. **Química Nova**, 2017. No prelo.

AMARAL, L. F.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E.; PANDOLFELLI, V. C. Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio. **Cerâmica**, v. 53, p. 368-372 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standard Test Method for Lead and Cadmium Extracted from Glazed Ceramic Surfaces. ASTM-C-738-94, 1994.

AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multielementares. **Química Nova**, v. 31, p. 1784-1790, 2008.

Análise das Informações de Comércio Exterior-Mercosul (ALICEWEB MERCOSUL). Disponível em: <<http://alicewebmercopol.desenvolvimento.gov.br>>. Acesso em: 20 jan 2017.

ANGLOS, D. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Art and Archaeology. **Applied Spectroscopy**, v. 55, p. 186A-205A, 2001.

ANZANO, J.; LASHERAS, R. J.; CUNYA, E.; BONILLA, B.; BEGUERÍA, J. M.; CASAS-GONZÁLEZ, J. Analysis of pre-hispanic archaeological samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Analytical Letters**, v. 42, p. 1509–1517, 2009.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. **Química Nova**, v. 20, p. 638-643, 1997.

ASKELAND, D. R.; FULAY, P.P.; WRIGHT, W. J. **The Science and Engineering of Materials**. 6. ed. Stamford (EUA): Cengage Learning, 2011. 949 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABC). Disponível em: <<http://www.abceram.org.br>>. Acesso em: 12 out. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. NBR 10005, 2004.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA (ANICER). Disponível em: <<http://www.anicer.com.br>>. Acesso em: 29 set. 2014.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTOS, LOUÇAS SANITÁRIAS E CONGÊNERES (ANFACER). Disponível em: <www.anfacer.org.br>. Acesso em: 12 out. 2016.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. 554 p.

BAGNATO, V. S. **Laser e suas aplicações em ciência e tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2008. 88p.

BAKALAR, N. Pretty patterns that camouflage a poison. The New York Times, publicado em 28 de março de 2011. Disponível em: <<http://www.nytimes.com/2011/03/29/health/29ceramics.html>>. Acesso em: 25 out. 2016.

BAKARIČ, T.; BUDIČ, B.; MALIČ, B.; KUŠČER, D. The influence of pH dependent ion leaching on the processing of lead-zirconate-titanate ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 2295–2302, 2015.

BARACHO, P. R.; CLAUDINO, F. E.; SILVA, C. S.; CASALI, G. P.; SILVA, V. L.; LONGO, E.; WEBER, I. T. Análise do teor de chumbo em louças utilitárias comercializadas no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 17, p. 39-42, 2012.

BARALKIEWICZ, D.; GRAMOWSKA, H. Study of parameters associated with the determination of cadmium in lake sediments by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 510, p. 249–256, 2004.

BARREDA, M. F. G.; EDO, M. R.; ROCA, E. B.; CORDERO, M. O. Caracterización química de pigmentos cerâmicos a base de sulfoseleniuro de cadmio. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 52, p. 277-282, 2013.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, p. 1401-1406, 2006.

BEKIOS-CALFA, J.; BUENAPOSADA, J. M.; BAUMELA, L. Revisiting linear discriminant techniques in gender recognition. **IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence**, v. 33, p. 858-864, 2011.

BELARRA, M. A.; RESANA, M.; MOENS F. V. L. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, p. 828-839, 2002.

BELLINGIERI, J. C. As origens da indústria cerâmica em São Paulo. **Cerâmica Industrial**, v. 10, p. 19-23, 2005.

BENDICHO, C.; DE LA CALLE, I.; PENA, F.; COSTAS, M.; CABALEIRO, N.; LAVILLA, I. Ultrasound-assisted pretreatment of solid samples in the context of green analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 31, p. 50-60, 2012.

BENDICHO, C.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 6, p. 353-374, 1991.

BERMEJO-BARRERA, P.; BARCIELA-ALONSO, C.; ABOAL-SOMOZA, M.; BERMEJO-BARRERA, A. Slurry sampling for the determination of lead in marine sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium–magnesium nitrate as a chemical modifier. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 9, p. 469-475, 1994.

BERNI, M. D.; BAJAY, S. V.; GORLA, F. D. **Oportunidades de eficiência energética para a indústria**. Relatório setorial: setor cerâmico. Brasília: Confederação Nacional da Indústria, 2010, 78p.

BERRUETA, L. A.; ALONSO-SALCES, R. M.; HÉBERGER, K. Supervised pattern recognition in food analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1158, p. 196–214, 2007.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965–977, 2008.

BINGS, N. H.; BOGAERTS, A.; BROEKAERT, J. A. C. Atomic spectroscopy: a review. **Analytical Chemistry**, v. 82, p. 4653–4681, 2010.

BLAGOEV, K.; GROZEVA, M.; MALCHEVA, G.; NEYKOVA, S. Investigation by laser induced breakdown spectroscopy, X-ray fluorescence and X-ray powder diffraction of the chemical composition of white clay ceramic tiles from Veliki Preslav. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 79–80, p. 39 – 43, 2013.

BONA, A. D.; ANUSAVICE, K. J.; Microstructure, composition and etching topography of dental ceramics. **The International Journal of Prosthodontics**, v. 15, p. 159-163, 2002.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, p. 13-17, 1998.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Produção de porcelana de ossos e caracterização de suas propriedades técnicas. **Cerâmica**, v. 52, p. 205-212, 2006.

BREITKREITZ, M. C.; SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina. Um tutorial, parte III. **Química Nova**, v. 37, p. 564-573, 2014.

BRIDGE, C. M.; POWELL, J.; STEELE, K. L.; SIGMAN, M. E. Forensic comparative glass analysis by laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 1419–1425, 2007.

BROEKAERT, J. A. C.; SIEMENS, V. Recent trends in atomic spectrometry with microwave-induced plasmas. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, p. 1823–1839, 2004.

BROWN, R. J. C.; MILTON, M. J. T. Analytical techniques for trace element analysis: an overview. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, p. 266-274, 2005.

BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, v. 8, p. 84–99, 1985.

BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. Recent on-line processing procedures for biological samples for determination of trace elements by atomic spectrometric methods. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 451-458, 2009.

BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI, J. C. A indústria cerâmica brasileira. **Cerâmica Industrial**, v. 5, p. 31-36, 2000.

CABRAL Jr., M.; TANNO, L. C.; SINTONI, A.; MOTTA, J. F. M.; COELHO, J. M. A indústria de cerâmica vermelha e o suprimento mineral no Brasil: desafios para o aprimoramento da competitividade. **Cerâmica Industrial**, v. 17, p. 36-42, 2012.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering an introduction**. 8. ed. Versailles: John Wiley & Sons, 2009. 886 p.

CAMARGO, A. C.; PORTELA, J. C. S.; YOSHIMURA, H. N. Adição de Metais Tóxicos a Massas Cerâmicas e Avaliação de sua Estabilidade Frente a Agente Lixiviante, parte 1: avaliação das Características Físicas. **Cerâmica Industrial**, v. 10, p. 39-46, 2005.

CANADA CONSUMER PRODUCT SAFETY ACT (CCPSA). Glazed Ceramics and Glassware Regulations. SOR/98-176, 1998.

CAO, X. Q.; VASSEN, R.; STOEVER, D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 1-10, 2004.

CARDOSO, L. M. N.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos**. Série Cadernos de Referência Ambiental, Salvador: CRA, v. 6, 2001. 122p.

CARTER, S.; FISHER, A.; GARCIA, R.; GIBSON, B.; LANCASTER, S.; MARSHALL, J.; WHITESIDE, I. Atomic spectrometry update. Review of advances in the analysis of metals, chemicals and functional materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 30, p. 2249–2294, 2015.

CARTY, W. M.; SENAPATI, U. Porcelain - raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, p. 3 – 20, 1998.

CARUSO, J. A. Microwave induced plasmas as sources for atomic spectrometry. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 93, p. 447 – 449, 1988.

CASAGRANDE, M. C.; SARTOR, M. N.; GOMES, V.; DELLA, V. P.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 13, p. 34-42, 2008.

CASTLE, B. C.; TALABARDON, K.; SMITH, B. W.; WINEFORDNER, J. D. Variables influencing the precision of laser-induced breakdown spectroscopy measurements. **Applied Spectroscopy**, v. 52, p. 649-657, 1998.

CAVALCANTE, P. M. T.; DONDI, M.; GUARINI, G.; BARROS, F. M.; LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A. Aplicação de pigmentos perolizados a base de mica e dióxido de titânio na cerâmica. **Cerâmica Industrial**, v. 11, p. 37-41, 2006.

CHASIN, A. A. M.; NASCIMENTO, E. S.; RIBEIRO-NETO, L. M.; SIQUEIRA, M. E. P.B.; ANDRAUS, M. H.; SALVADORI, M. C.; FERNÍCOLA, N. A. G.; GORNI, R.; SALCEDO, S. Validação de métodos em análises toxicológicas: uma abordagem geral. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 11, p. 1-6, 1998.

CHENOWETH, J. M.; FARAHANI, A. Color in historical ceramic typologies: A test case in statistical analysis of replicable measurements. **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 4, p. 310–319, 2015.

CHOWDHURY, M. Z. A.; SIDDIQUE, Z. A.; HOSSAIN, S. M. A.; KAZI, A. I.; AHSAN, M. A.; AHMED, S.; ZAMAN, M. M. Determination of essential and toxic metals in meats, meat products and eggs by spectrophotometric method. **Journal of Bangladesh Chemical Society**, v. 24, p. 165-172, 2011.

CHRISTOFOLETTI, E. R.; MASSON, M. R.; MIJOLARO, W.; MORENO, M. M. T.; VALARELLI, J. V. Os principais contaminantes minerais das rochas sedimentares da formação Corumbataí e sua influência na matéria-prima cerâmica. **Cerâmica Industrial**, v. 8, p. 35-41, 2003.

ÇİFTÇİ, T. D.; HENDEN, E. Leaching of arsenic from glazed and nonglazed potteries into foods. **Science of the Total Environment**, v. 569–570, p. 1530–1535, 2016.

CLARK, R. J. H. Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, p. 7–20, 2002.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, p. 481–487, 2007.

CORREIA, P. R. M.; NOMURA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. Espectrometria de absorção atômica multielementar: desafios e perspectivas. **Revista Analytica**, v. 5, p. 52-59, 2003.

COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; CÂMARA, M. S. C.; CHANTELE, L.; MELO, M. A. F.; MEDEIROS, R. L. B. A. Preparação de pigmentos de aluminatos de cobalto para aplicação em vidrados cerâmicos. **Cerâmica**, v. 62, p. 179-185, 2016.

COWPE, J. S.; MOOREHEAD, R. D.; MOSER, D.; ASTIN, J. S.; KARTHIKEYAN, S.; KILCOYNE, S. H.; CROFTS, G.; PILKINGTON, R. D. Hardness determination of bio-ceramics using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, p. 290–294, 2011.

ČTVRTNÍČKOVÁ, T.; CABALIN, L.; LASERNA, J.; KANICKY, V.; NICOLAS, G. Laser ablation of powdered samples and analysis by means of laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 5329–5333, 2009a.

ČTVRTNÍČKOVÁ, T.; FORTES, F. J.; CABALÍN, L. M.; KANICKÝ, V.; LASERNA, J. J. Depth profiles of ceramic tiles by using orthogonal double-pulse laser induced breakdown spectrometry. **Surface and Interface Analysis**, v. 41, p. 714–719, 2009b.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, v. 9, p. 23-32, 2008.

DASZYKOWSKI, M.; KACZMAREK, K.; STANIMIROVA, I.; HEYDEN, Y. V.; WALCZAK, B. Robust SIMCA-bounding influence of outliers. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 87, p. 95–103, 2007.

DE LA CALLE, I.; CABALEIRO, N.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Analytical evaluation of a cup-horn sonoreactor used for ultrasound-assisted extraction of trace metals from troublesome matrices. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 874–883, 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras, materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60p.

DELLA, V. P.; JUNKES, J. A.; KÜHN, I.; HIELLA, H. G.; HOTZA, D. Utilização do subproduto da recuperação metálica de escórias de aços inoxidáveis na síntese de pigmentos cerâmicos; caracterização da matéria-prima. **Cerâmica**, v. 51, p. 111-116, 2005.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, p. 778-782, 2001.

DEMONT, M.; BOUTAKHRIT, K.; FEKETE, V.; BOLLE, F.; LOCO, J. V. Migration of 18 trace elements from ceramic food contact material: Influence of pigment, pH, nature of acid and temperature. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, p. 734–743, 2012.

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO (DOU). Resolução nº 12 de 17 de janeiro de 2014. Seção 1, Brasília, 2014. 168p.

DONG, Z.; LU, L.; LIU, Z.; TANG, Y.; WANG, J. Migration of toxic metals from ceramic food packaging materials into acid food simulants. **Mathematical Problems in Engineering**, v. 2014, p. 1-7, 2014.

DOUGLAS, D. J.; FRENCH, J. B. Elemental analysis with a microwave-induced plasma/quadrupole mass spectrometer system. **Analytical Chemistry**, v. 53, p. 37–41, 1981.

DUTRA, R. P. S.; ARAÚJO, P. A. S.; MACEDO, R. M. P. R.; NASCIMENTO, R. M.; GOMES, U. U.; MARTINELLI, A. E.; PASKOCIMAS, C. A. Desenvolvimento de formulações de massas para a indústria de cerâmica vermelha do Rio Grande do Norte. **Cerâmica Industrial**, v. 11, p. 41-46, 2006.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. 1996. 20 p.

EPPLER, R. A. Selecionando matérias-primas para esmaltes. **Cerâmica Industrial**, v. 7, p. 14-18, 2002.

FARIAS FILHO, B. B. **Mecanização das medidas em ring oven por espectroscopia de emissão óptica em plasma induzido por laser (LIBS): Determinação de cobre em cachaça e identificação de origem**. 2014, 128 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2014.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO PARANÁ (FIEP). Setor denuncia falta de critérios para entrada de porcelana chinesa. Notícia publicada em 4 de abril de 2012. Disponível em: <<http://www.agenciafiep.com.br/noticia/>>. Acesso em: 25 out. 2016.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A.; Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria – conceitos, métodos e aplicações**. Campinas: Editora Unicamp, 2015, 493p.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. C.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, p. 724-731, 1999.

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; SILVA, E. G. P.; PORTUGAL, L. A.; REIS, P. S.; SOUZA, A. S.; SANTOS, W. N. L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, p. 179–186, 2007a.

FERREIRA, S. L. C.; KORN, M. G. A.; FERREIRA, H. S.; SILVA, E. G. P.; ARAÚJO, R. G. O.; AMORIM, F. A. C.; SOUZA, A. S.; MACEDO, S. M.; LIMA, D. C.; JESUS, R. M. Application of multivariate techniques in optimization of spectroanalytical methods. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 42, p. 475–491, 2007b.

FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; KNAPP, G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels – a brief overview and recent applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 1051–1064, 2007.

Food and Drug Administration (FDA). Requirements for Ceramic and Glass Tabletop Products. Disponível em: <[https://www.nmgops.com/wps/wcm/connect/NMGOPS+Content/Trade+Compliance/U.S.+Government+and+State+Regulations/U.S.+Food+and+Drug+Administration+\(FDA\)/](https://www.nmgops.com/wps/wcm/connect/NMGOPS+Content/Trade+Compliance/U.S.+Government+and+State+Regulations/U.S.+Food+and+Drug+Administration+(FDA)/)>. Acesso em: 13 mar. 2017.

FORINA, M.; OLIVERI, P.; LANTERI, S.; CASALE, M. Class-modeling techniques, classic and new, for old and new problems. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 93, p. 132–148, 2008.

FORTES, F. J.; MOROS, J.; LUCENA, P.; CABALÍN, L. M.; LASERNA, J. J. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 85, p. 640-669, 2013.

FROES, R. E. S.; WINDMÖLLER, C. C.; SILVA, J. B. B. Emprego da modificação química permanente para a determinação de metais em matrizes diversas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. **Revista Analytica**, v. 23, p. 32-43, 2006.

GALBÁCS, G. A critical review of recent progress in analytical laser-induced breakdown spectroscopy. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 407, p. 7537-7562, 2015.

GALVÃO, R. K. H.; ARAUJO, M. C. U.; JOSÉ, G. E.; PONTES, M. J. C.; SILVA, E. C.; SALDANHA, T. C. B. A method for calibration and validation subset partitioning. **Talanta**, v. 67, p. 736–740, 2005.

GASCH, J. G. M. Controle e automação na indústria cerâmica: evolução e perspectivas. **Cerâmica Industrial**, v. 12, p. 15-26, 2007.

GAZULLA, M. F.; GOMEZ, M. P.; BARBA, A.; ORDUÑA, M. Chemical and phase characterisation of ceramic pigments. **X-Ray Spectrometry**, v. 36, p. 82–91, 2007.

GAZULLA, M. F.; GOMEZ, M. P.; BARBA, A.; ORDUÑA, M. Chemical Characterisation of Geological Raw Materials Used in Traditional Ceramics. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 28, p. 203-212, 2004.

GIAKOUMAKI, A.; MELESSANAKI, K.; ANGLOS, D. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science - applications and prospects. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, p. 749-760, 2007.

GINÉ, M. F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**. São Paulo: CENA/USP, 1998. 148 p.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; FERNANDES, E. A. N. Neutron activation analysis: a primary method of measurement. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, p. 193-241, 2011.

HALL, L.; VLACK, V. **Princípios de Ciência dos Materiais**. 12. ed. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 1998. 427 p.

HALL, L.; VLACK, V. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973. 318 p.

HAMMER, M. R. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 63, p. 456–464, 2008.

HIBBERT, D. B.; MINKKINEN, P.; FABER, N. M.; WISE, B. M. IUPAC project: a glossary of concepts and terms in chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 642, p. 3-5, 2009.

HIGHT, S. C. Determination of lead and cadmium in ceramic ware leach solutions by graphite furnace atomic absorption spectroscopy: method development and interlaboratory trial. **Journal of AOAC international**, v. 84, p. 861-872, 2001.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1059p.

HONORATO, F. A.; BARROS NETO, B.; MARTINS, M. N.; GALVÃO, R. K. H.; PIMENTEL, M. F. Transferência de calibração em métodos multivariados. **Química Nova**, v. 30, p. 1301-1312, 2007.

HOPKE, P. K. The evolution of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 500, p. 365–377, 2003.

HUANG, Y.; GUAN, Y. On the linear discriminant analysis for large number of classes. **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, v. 43, p. 15–26, 2015.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Analytical Chemistry Division: Commission on Spectrochemical and Other Optical Procedures for Analysis. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis - II. **Pure and Applied Chemistry**, v. 45, p. 100-103, 1976.

JAKMUNEE, J.; JUNSOMBOON, J. Determination of cadmium, lead, copper and zinc in the acetic acid extract of glazed ceramic surfaces by anodic stripping voltammetric method. **Talanta**, v. 77, p. 172–175, 2008.

JANKOWSKI, K. J.; RESZKE, E. **Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry**. RSC Analytical Spectroscopy Monographs n^o 12. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2010. 264 p.

JANSEN, M.; LETSCHERT, H. P. Inorganic yellow-red pigments without toxic metals. **Nature**, v. 404, p. 980-982, 2000.

JANTZI, S. C.; MOTTO-ROS, V.; TRICHARD, F.; MARKUSHIN, Y.; MELIKECHI, N.; DE GIACOMO, A. Sample treatment and preparation for laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 115, p. 52–63, 2016.

JONKERS, J.; VAN DER SANDE, M.; SOLA, A.; GAMERO, A.; VAN DER MULLEN, J. On the differences between ionizing helium and argon plasmas at atmospheric pressure. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 12, p. 30-38, 2003.

KAUER, F. **AAS: princípios e instrumentação**. Shimadzu Brasil, 2007. 148 p.

KOLAR, D. Chemical research needed to improve high-temperature processing of advanced ceramic materials. **Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 72, p. 1425-1448, 2000.

KORN, M. G. A.; BOA MORTE, E. S.; SANTOS, D. C. M. B.; CASTRO, J. T.; BARBOSA, J. T. P.; TEIXEIRA, A. P.; FERNANDES, A. P.; WELZ, B.; SANTOS, W. P. C.; SANTOS, E. B. G. N.; KORN, M. Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods – a review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, p. 67-92, 2008.

KORN, M.; PEREIRA, M. G.; BORGES, S. S.; Algumas aplicações analíticas dos ultrasons. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, v. 96, p. 52-56, 2005.

KOWALKOWSKI, T.; ZBYTNIIEWSKI, R.; SZPEJNA, J.; BUSZEWSKI, B. Application of chemometrics in river water classification. **Water Research**, v. 40, p. 744–752, 2006.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de absorção atômica: fundamentos e atomização com chama**. São Paulo: Apostila didática CENA/USP, 2004. 39 p.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**. São Paulo: EditSBQ, 2016. 572 p.

KURAMOCHI, M.; TOMIOKA, K.; FULINAMI, M.; OGUMA, K. Rapid determination of lead extracted by acetic acid from glazed ceramic surfaces by flow injection on-line preconcentration and spectrophotometric detection. **Talanta**, v. 68, p. 287–291, 2005.

KUZUYA, M.; MURAKAMI, M.; MARUYAMA, N. Quantitative analysis of ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, p. 957–965, 2003.

LAJUNEN, L. H. J.; PERÄMÄKI, P. **Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission**. 2. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2004. 342 p.

LAVINE, B. K. Pattern Recognition. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 36, p. 153–161, 2006.

LAVINE, B. K.; WORKMAN, J. Chemometrics. **Analytical Chemistry**, v. 85, p. 705–714, 2013.

LAZIC, V.; COLAO, F.; FANTONI, R.; PALUCCI, A.; SPIZZICHINO, V.; BORGIA, I.; BRUNETTI, B. G.; SGAMELLOTTI, A. Characterisation of lustre and pigment composition in ancient pottery by laser induced fluorescence and breakdown spectroscopy. **Journal of Cultural Heritage**, v. 4, p. 303s–308s, 2003.

LEGNAIOLI, S.; GARCIA, F. A.; ANDREOTTI, A.; BRAMANTI, E.; PACE, D. D.; FORMOLA, S.; LORENZETTI, G.; MARTINI, M.; PARDINI, L.; RIBECHINI, E.; SIBILIA, E.; SPINIELLO, R.; PALLESCHI, V. Multi-techniques study of a ceramic archaeological artifact and its content. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 100, p. 144–148, 2013.

LI, W.; SIMMONS, P.; SHRADER, D.; HERRMAN, T. J.; DAI, S. Y. Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer. **Talanta**, v. 112, p. 43–48, 2013.

LIN, C.; MEITIAN, L.; YOUSHI, K.; CHANGSHENG, F.; SHANGHAI, W.; QIULI, P.; ZHIGUO, L.; RONGWU, L. The study of chemical composition and elemental mappings of colored over-glaze porcelain fired in Qing Dynasty by micro-X-ray fluorescence. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 269, p. 239–243, 2011.

LIN, Q.; CHEN, Y.; SONG, H.; WU, H.; WANG, X. Kinetic migration of chemical elements from ceramic packaging into simulated foods and mature vinegar. **Packaging Technology and Science**, v. 27, p. 59–67, 2014.

LIRA, C.; ALARCON, O. E. Seleção de esmaltes cerâmicos utilizando um delineamento experimental segundo Taguchi. **Cerâmica**, v. 50, p. 308-307, 2004.

LIU, Y.; BAUDELET, M.; RICHARDSON, M. Elemental analysis by microwave-assisted laser-induced breakdown spectroscopy: Evaluation on ceramics. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 1316–1323, 2010.

LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of detection: a closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 712 A-724 A, 1983.

LÓPEZ A. J.; NICOLÁS, G.; MATEO, M. P.; RAMIL, A.; PIÑÓN, V.; YÁÑEZ, A. LIPS and linear correlation analysis applied to the classification of Roman pottery Terra Sigillata. **Applied Physics A**, v. 83, p. 695–698, 2006.

LÓPEZ, A. J.; NICOLÁS, G.; MATEO, M. P.; PIÑÓN, V.; RAMIL, A.; YÁÑEZ, A. Análisis de cerámicas romanas Terra Sigillata mediante espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIPS). **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 44, p. 373–378, 2005a.

LOPEZ, A. J.; NICOLÁS, G.; MATEO, M. P.; PIÑÓN, V.; TOBAR, M. J.; RAMIL, A. Compositional analysis of Hispanic Terra Sigillata by laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, p. 1149–1154, 2005b.

LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTRÖM, Å.; PETTERSEN, J.; BERGMAN, R. Experimental design and optimization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 42, p. 3–40, 1998.

LYRA, W. S.; SILVA, E. C.; ARAÚJO, M. C. U.; FRAGOSO, W. D.; VERAS, G. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. **Química Nova**, v. 33, p. 1594-1597, 2010.

MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influência de aditivos na produção de blocos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 54, p. 373-381, 2008.

MAEDA, T.; WAGATSUMA, K. Emission characteristics of high-powered microwave induced plasma optical emission spectrometry by using nitrogen–oxygen mixture gas. **Microchemical Journal**, v. 76, p. 53–60, 2004.

MAGALHÃES, C. E. C.; ARRUDA, M. A. Z. Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras. **Química Nova**, v. 21, p. 459-466, 1998.

MANFREDINI, T.; HANUSKOVA, M. Natural raw materials in “traditional” ceramic manufacturing. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 47, p. 465-470, 2012.

MARINA, M. A.; LÓPEZ, M. C. B. Determination of phosphorus in raw materials for ceramics: Comparison between X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Analytical Chimica Acta**, v. 432, p. 157-163, 2001.

MASLENNIKOVA, G. N.; PISHCH, I. V.; RADION, E. V. Current classification of ceramic silicate pigments (review). **Glass and Ceramics**, v. 63, p. 281-284, 2006.

MASQUELIN, A.; KAVEH, F.; ASFAW, A.; OATES, C. J.; BEAUCHEMIN, D. Solid sampling ETV-ICP-OES to study the distribution of elements in clay and soil samples for mineral exploration. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, v. 13, p. 11-20, 2013.

MATUSIEWICZ, H.; ŚLACHCIŃSKI, M. Pressurized flow solubilization system using electromagnetic induction heating technique for simultaneous determination of inorganic elements (Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, Sr, Zn) in sonicate slurries of biological materials by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, p. 584–590, 2016.

MCCORMACK, A. J.; TONG, S. C.; COOKE, W. D. Sensitive selective gas chromatography detector based on emission spectrometry of organic compounds. **Analytical Chemistry**, v. 37, p. 1470–1476, 1965.

MCMILLAN, N. J.; HARMON, R. S.; DE LUCIA, F. C.; MIZIOLEK, A. M. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of minerals: carbonates and silicates. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 1528–1536, 2007.

MELCHIADES, F. G.; NETO, C. L.; ALVES, H. J.; BOSCHI, A. O. Formulação de fritas cerâmicas com auxílio da técnica de planejamento estatístico de experimentos. **Cerâmica Industrial**, v. 14, p. 23-29, 2009.

MELESSANAKI, K.; MATEO, M.; FERRENCE, S. C.; BETANCOURT, P. P.; ANGLOS, D. The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts. **Applied Surface Science**, v. 197-198, p. 156–163, 2002.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, p. 303-313, 2002.

MERCADO COMUM DO SUL (MERCOSUL). Regulamento técnico mercosul sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a estar em contato com alimento. Resolução RDC número 57, 2010.

MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, v. 23, p. 487-495, 2000.

MICHEL, A. P. M. Review: applications of single-shot laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 65, p. 185-191, 2010.

MICHLEWICZ, K. G.; URH, J. J.; CARNAHA, J. W. A microwave induced plasma system for the maintenance of moderate power plasmas of helium, argon, nitrogen and air. **Spectrochimica Acta**, v. 40B, p. 493-499, 1985.

MILLER-IHLI, N. J. Solids analysis by GFAAS. **Analytical Chemistry**, v. 64, p. 964A-968A, 1992.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Relatório técnico 74: perfil de louças sanitárias e de mesa, 2009. 53 p.

MISHIMA, M.; SUZUKI, T.; TAKAHARA, H. Application of particle analyzers to environmental measurement. **Yokogawa Technical Report**, v. 31, p. 5–10, 2001.

MITRA, S. **Sample preparation techniques in analytical chemistry**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. 472p.

MIYAHARA, R. Y.; GOUVÊA, D.; TOFFOLI, S. M. Obtenção e caracterização de cinza de ossos bovinos visando à fabricação de porcelana de ossos - bone china. **Cerâmica**, v. 53, p. 234-239, 2007.

MOGHADDAM, H. H. Investigation of released cadmium and lead from different colors of over glaze designs to food stuff in different conditions. **Journal of Chemical Health Risks**, v. 2, p. 19-21, 2012.

MOHAMED, N.; CHIN, Y. M.; POK, F. W. Leaching of lead from local ceramic tableware. **Food Chemistry**, v. 54, p. 245-249, 1995.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, p. 467–469, 1998.

MONCAYO, S.; MANZOOR, S.; NAVARRO-VILLOSLADA, F.; CACERES, J. O. Evaluation of supervised chemometric methods for sample classification by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 146, p. 354–364, 2015.

MONTOYA, C. P. **Historia de la cerâmica em el museo arqueológico nacional**. Série guias didácticas. Madrid: Editora Ministerio de Cultura, Fundación Caja Madrid, 1997. 32 p.

MORAVEJ, M.; YANG, X.; NOWLING, G. R.; CHANG, J. P.; HICKSA, R. F. BABAYAN, S. E. Physics of high-pressure helium and argon radio-frequency plasmas. **Journal of Applied Physics**, v. 96, p. 7011–7017, 2004.

MOTTA, J. F. M.; CABRAL JR., M.; TANNO, L. C.; ZANARDO, A. As matérias-primas cerâmicas. Parte II: os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. **Cerâmica Industrial**, v. 7, p. 33-40, 2002.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JR., M. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Cerâmica Industrial**, v. 6, p. 28-39, 2001.

MUKHONO, P. M.; ANGEYO, K. H.; DEHAVEM-KAMADJEU, A.; KADUKI, K. A. Laser induced breakdown spectroscopy and characterization of environmental matrices

utilizing multivariate chemometrics. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 87, p. 81–85, 2013.

MÜLLER, K.; STEGE, H. Evaluation of the analytical potential of laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) for the analysis of historical glasses. **Archaeometry**, v. 45, p. 421-433, 2003.

MYAKALWAR, A. K.; SREEDHAR, S.; BARMAN, I.; DINGARI, N. C.; RAO, S. V.; KIRAN, P. P.; TEWARI, S. P.; KUMAR, G. M. Laser-induced breakdown spectroscopy-based investigation and classification of pharmaceutical tablets using multivariate chemometric analysis. **Talanta**, v. 87, p. 53–59, 2011.

NASCENTES, C. C.; KORN, M.; SOUSA, C. S.; ARRUDA, M. A. Z. Use of ultrasonic baths for analytical applications: A new approach for optimization conditions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, p. 57-63, 2001.

NASCIMENTO, J. A.; DIONÍSIO, A. G. G.; NASCIMENTO, E. C. L.; FREITAS, S. K. B.; ARAÚJO, M. C. U. Análise screening de vinhos empregando um analisador fluxo-batelada, espectroscopia UV-Vis e quimiometria. **Química Nova**, v. 33, p. 351–357, 2010.

NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais, parte1: da Pré-história ao Início da Era Moderna. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 1, p. 1-11, 2006.

NELSON, J.; GILLELAND, G.; POIRIER, L.; LEONG, D.; HAJDU, P.; LOPEZ-LINARES, F. Elemental analysis of crude oils using microwave plasma atomic emission spectroscopy. **Energy Fuels**, v. 29, p. 5587–5594, 2015.

NEMATİ, K.; BAKAR, N. K. A.; ABAS, M. R. B.; SOBHANZADEH, E.; LOW, K. H. Comparative study on open system digestion and microwave assisted digestion methods for metal determination in shrimp sludge compost. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 453–459, 2010.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: editora Unicamp, 2001, 401 p.

NIEDZIELSKI, P.; KOZAK, L.; JAKUBOWSKI, K.; WACHOWIAK, W.; WYBIERALSKA, J. Microwave induced plasma optical emission spectrometry in agricultural analysis. **Plant, Soil and Environment**, v. 62, p. 215–221, 2016.

NIEDZIELSKI, P.; KOZAK, L.; WACHELKA, M.; JAKUBOWSKI, K.; WYBIERALSKA, J. The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP–OES) in 23 elements determination in geological samples. **Talanta**, v. 132, p. 591–599, 2015.

NOMURA, C. S.; SILVA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite: uma revisão. **Química Nova**, v. 31, p. 104-113, 2008.

NUNES, G. F.; CORRADINI, L.; OLIVEIRA, B. G.; OLIVEIRA, T. M. N.; NASCIMENTO, M. A. V.; SILIGARDI, C.; OLIVEIRA, A. P. N. Placas cerâmicas esmaltadas com fina camada vitrocerâmica. **Cerâmica Industrial**, v. 15, p. 34-37, 2010.

OGURA, K.; YAMADA, H.; SATO, Y.; OKAMOTO, Y. Excitation temperature in high-power nitrogen microwave-induced plasma at atmospheric pressure. **Applied Spectroscopy**, v. 51, p. 1496–1499, 1997.

OKAMOTO, Y. High-power microwave-induced helium plasma at atmospheric pressure for determination of halogens in aqueous solution. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 38, p. L338–L341, 1999.

OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 174-182, 2003.

OLIVEIRA, F. C. C.; SOUZA, A. T. P. C.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; RUBIM, J. C. A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos. **Química Nova**, v. 27, p. 218-225, 2004.

OLIVEIRA, M. C.; MAGANHA, M. F. B. **Guia técnico ambiental da indústria de cerâmicas branca e de revestimentos**. São Paulo: CETESB, 2006. 90 p.

OMOLAOYE, J. A.; UZAIRU, A.; GIMBA, C. E. Heavy metal assessment of some ceramic products imported into Nigeria from China. **Archives of Applied Science Research**, v. 2, p. 120-125, 2010.

ORTEGA, F. S.; PAIVA, A. E. M.; RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting”. **Cerâmica**, v. 49, p. 1-5, 2003.

OSTICOLI, I.; AGRETI, J.; FORNACELLI, C.; MEMMI, I. T.; SIANO, S. Potential role of LIPS elemental depth profiling in authentication studies of unglazed earthenware artifacts. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, p. 827-833, 2012.

OZBEK, N.; AKMAN, S. Method development for the determination of calcium, copper, magnesium, manganese, iron, potassium, phosphorus and zinc in different types of breads by microwave induced plasma-atomic emission spectrometry. **Food Chemistry**, v. 200, p. 245–248, 2016.

OZTOPRAK, B. G.; SINMAZ, M. A.; TÜLEK, F. Composition analysis of medieval ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Applied Physics A**, v. 122, p. 557–567, 2016.

PADILLA, R.; VAN ESPEN, P.; TORRES, P. P. G. The suitability of XRF analysis for compositional classification of archaeological ceramic fabric: A comparison with a previous NAA study. **Analytica Chimica Acta**, v. 558, p. 283–289, 2006.

PANERO, F. S.; VIEIRA, M. F. P.; CRUZ, A. M. F.; MOURA, M. F. V. Aplicação da análise exploratória de dados na discriminação geográfica do quiabo do Rio Grande do Norte e Pernambuco. **Orbital**, v. 1, p. 228-237, 2009.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Série Cadernos de Referência Ambiental, Salvador: CRA, v. 3, 2001. 144p.

PAPADOPOULOU, D. N.; ZACHARIADIS, G. A.; ANTHEMIDIS, A. N.; TSIRLIGANIS, N. C.; STRATIS, J. A. Development and optimisation of a portable micro-XRF method for in situ multi-element analysis of ancient ceramics. **Talanta**, v. 68, p. 1692–1699, 2006.

PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L. M. C.; GONZAGA, F. B. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 463–512, 2007.

PEASE, P.; TCHAKERIAN, V. Source provenance of carbonate grains in the Wahiba Sand Sea, Oman, using a new LIBS method. **Aeolian Research**, v. 15, p. 203–216, 2014.

PEDARNIG, J. D.; HEITZ, J.; STEHRER, T.; PRAHER, B.; VISKUP, R.; SIRAJ, K.; MOSER, A.; VLAD, A.; BODEA, M. A.; BÄUERLE, D.; BABU, N. H.; CARDWELL, D. A. Characterization of nano-composite oxide ceramics and monitoring of oxide thin film growth by laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 63, p. 1117–1121, 2008.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada?. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 106–110, 2005.

PEREIRA, F. M. V.; MILORI, D. M. B. P.; VENÂNCIO, A. L.; RUSSO, M. S. T.; MARTINS, P. K.; FREITAS-ASTÚA, J. Evaluation of the effects of *Candidatus Liberibacter asiaticus* on inoculated citrus plants using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and chemometrics tools. **Talanta**, v. 83, p. 351–356, 2010.

PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados**. São Carlos: Editora UFSCar, 2015. 88p.

PERKINELMER INSTRUMENTS. Guide to atomic spectroscopy techniques and applications, 2000. 40 p.

PILEGGI, A. **Cerâmica no Brasil e no mundo**. São Paulo: Editora Livraria Martins, 1958. 290 p.

PIMENTEL, M. F.; NETO, B. B.; Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v. 19, p. 268–277, 1996.

PONTES, M. J. C.; CORTEZ, J.; GALVÃO, R. K. H.; PASQUINI, C.; ARAÚJO, M. C. U.; COELHO, R. M. CHIBA, M. K.; ABREU, M. F.; MADARI, B. E. Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain. **Analytica Chimica Acta**, v. 642, p. 12–18, 2009.

PRADO, U. S.; BRESSIANI, J. C. Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira na Última Década. **Cerâmica Industrial**, v. 18, p. 7-11, 2013.

PRIEGO-CAPOTE, F.; CASTRO, M. D. L. Analytical uses of ultrasound I: sample preparation. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, p. 644-653, 2004.

PRIEGO-CAPOTE, F.; CASTRO, M. D. L. Ultrasound-assisted digestion: A useful alternative in sample preparation. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 70, p. 299-310, 2007.

QUARESMA, M. C. B.; CASSELLA, R. J.; LA GUARDIA, M.; SANTELLI, R. E. Rapid on-line sample dissolution assisted by focused microwave radiation for silicate analysis employing flame atomic absorption spectrometry: iron determination. **Talanta**, v. 62, p. 807–811, 2004.

RADZIEMSKI, L. J. From LASER to LIBS, the path of technology development. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 1109-1113, 2002.

RAMIL, A.; LÓPEZ, A. J.; YÁÑES, A. Application of artificial neural networks for the rapid classification of archaeological ceramics by means of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Applied Physics A**, v. 92, p. 197–202, 2008.

RESANO, M.; VANHAECKE, F.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry - a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 23, p. 1450-1475, 2008.

REYES, M. N. M.; CAMPOS, R. C. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of Ni and Pb in diesel and gasoline samples stabilized as microemulsion using conventional and permanent modifiers. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, p. 615–624, 2005.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design**. 2. ed. New York: M. Dekker, 1992. 860 p.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 3. ed. Campinas: editora Cárita, 2014, 358 p.

ROJAS, F. S.; OJEDA, C. B.; PAVÓN, J. M. C. Experimental design in the optimization of a microwave acid digestion procedure for the determination of metals in biomorphic ceramic samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 94, p. 7-13, 2010.

ROSENKRANZ, B.; BETTMER, J. Microwave-induced plasma-optical emission spectrometry - fundamental aspects and applications in metal speciation analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 19, p. 138–156, 2000.

RUIZ, M. S.; TANNO, L. C.; CABRAL Jr., M.; COELHO, J. M.; NIEDZIELSKI, J. C. A indústria de louça e porcelana de mesa no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 16, p. 29-34, 2011.

RUNGE, E. F.; MINCK, R. W.; BRYAN, F. R. Spectrochemical analysis using a pulsed laser source. **Spectrochimica Acta**, v. 20, p. 733-736, 1964.

SABIN, J. G.; FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 40, p. 387-396, 2004.

SADEK, H.; SIMILEANU, M.; RADVAN, R.; GOUMAA, R. Identification of porcelain pigments by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 14, p. 858-862, 2012.

SANCHEZ, E. Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, p. 32-40, 1997.

SANCHEZ, E.; ORTS, M. J.; GARCIA-TEN, J.; CANTAVELLA, V. Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. **Cerâmica Industrial**, v. 6, p. 15-22, 2001.

SÁNCHEZ-MORENO, R. A.; GISMERA, M. J.; SEVILLA, M. T.; PROCOPIO, J. R. Direct and Rapid Determination of Ultratrace Heavy Metals in Solid Plant Materials by ET-AAS Ultrasonic-assisted Slurry Sampling. **Phytochemical Analysis**, v. 21, p. 340-347, 2010.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, L.; CAVA, S. S.; PASKOCIMAS, C. A.; CERISUELO, E.; LONGO, E.; CARDA, J. B. Seleção de matérias-primas no desenvolvimento de formulações de massas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 48, p. 108-113, 2002.

SANTOS Jr., D.; TARELHO, L. V. G.; KRUG, F. J.; MILOR, D. M. B. P.; MARTIN NETO, L.; VIEIRA JR., N. D. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) - fundamentos, aplicações e perspectivas. **Revista Analytica**, v. 24, p. 72-81, 2006.

SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; PRADO, S. K.; FANTIN, E. B.; SANTOS, V. W.; OLIVEIRA, A. V. M.; CURTIUS, A. J. Determination of toxic elements in glass beads used for pavement marking by ICP OES. **Microchemical Journal**, v. 108, p. 233-238, 2013.

SASSI, S. A Indústria Cerâmica Mundial na Era da Globalização. **Cerâmica Industrial**, v. 11, p. 7-14, 2006.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, p. 1627-1639, 1964.

SCHULLER, D.; BIANCHI, E. C.; AGUIAR, P. R. Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas. **Cerâmica**, v. 54, p. 435-442, 2008.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS (SEBRAE). Ideias de negócios sustentáveis: indústria de cerâmica, 2012. 87 p.

SHACKELFORD, J. F.; ALEXANDER, W. **Materials science and engineering handbook**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001. 1928 p.

SHEETS, R. W. Extraction of lead, cadmium and zinc from overglaze decorations on ceramic dinnerware by acidic and basic food substances. **The Science of the Total Environment**, v. 197, p. 167-175, 1997.

SHEETS, R. W.; TURPEN, S. L.; HILL, P. Effect of microwave heating on leaching of lead from old ceramic dinnerware. **The Science of the Total Environment**, v. 182, p. 187-191, 1996.

SHREVE, R. N.; BRINK Jr., J. A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1997. 717 p.

SILVA, C. R.; NÓBREGA, J. A.; BLANCO, T. Decomposição de argilas em forno de microondas e determinação simultânea dos seus constituintes principais por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado. **Química Nova**, v. 28, p. 137-140, 2005.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Série Cadernos de Referência Ambiental, Salvador: CRA, v. 5, 2001. 100 p.

SINMAZ, M. A.; OZTOPRAK, B. G.; AKMAN, E.; GUNES, M.; KACAR, E.; TULEK, F.; DEMIR, A. Classification of archaeological ceramics analysed by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). **Balkan Physics Letters**, v. 22, p. 24–35, 2014.

SIRVEN, J.; PAILLOUX, A.; M'BAYE, Y.; COULON, N.; ALPETTAZ, T.; GOSSÉ, S. Towards the determination of the geographical origin of yellow cake samples by laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, p. 451-459, 2009.

SNEDDON, J.; VINCENT, M. D. ICP-OES and ICP-MS for the determination of metals: application to oysters. **Analytical Letters**, v. 41, p. 1291–1303, 2008.

SOUSA, L. C.; GOMIDE, J. L.; MILAGRES, F. R.; ALMEIDA, D. P. Desenvolvimento de modelos de calibração NIRS para minimização das análises de madeiras de *Eucalyptus* spp. **Ciência Florestal**, v. 21, p. 591-599, 2011.

SOUZA, A. L.; SILVA, F. F.; KELMER, G. A. R.; OLIVEIRA, P. V. A green method for the simultaneous determination of Cd and Pb in soil and sediment by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v. 5, p. 2059–2063, 2013.

SOUZA, P. E. C.; CHRISTOFOLETTI, S. R.; MORENO, M. M. T.; CARVALHO, S. G. Proposta de controle da matéria-prima mineral utilizada na indústria de revestimento cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 5, p. 51-54, 2000.

SPIZZICHINO, V.; FANTONI, R. Laser Induced Breakdown Spectroscopy in archeometry: A review of its application and future perspectives. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 99, p. 201–209, 2014.

SUNGUR, Ş.; GÜLMEZ, F. Determination of metal contents of various fibers used in textile industry by MP-AES. **Journal of Spectroscopy**, v. 2015, p. 1–5, 2015.

TAKAHARA, H.; IWASAKI, M.; TANIBATA, Y. Particle analyzer system based on microwave-induced plasma technology. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 44, p. 819–823, 1995.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo baiano. **Química Nova**, v. 15, p. 147-154, 1992.

TEIXEIRA, T. R. A. Uma análise do setor industrial de cerâmica de uso doméstico e afins. **Revista Geografares**, v. 15, p. 227-266, 2013.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, p. 338-350, 2006.

THOMSEN, V.; ROBERTS, G.; BURGESS, K. The concept of background equivalent concentration in spectrochemistry. **Spectroscopy**, v. 15, p. 33-36, 2000.

THOMSEN, V.; SCHATZLEIN, D.; MERCURO, D. Limits of detection in spectroscopy. **Spectroscopy**, v. 18, p. 112-114, 2003.

TOKMAN, N. The use of slurry sampling for the determination of manganese and copper in various samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 87–94, 2007.

TSOLAKIDOU, A; GARRIGÓS, J. B.; KILIKOGLU, V. Assessment of dissolution techniques for the analysis of ceramic samples by plasma spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 474, p. 177–188, 2002.

UNIÃO EUROPEIA (UE). Alteração da Diretiva 84/500/CEE do Conselho no que diz respeito à declaração de conformidade e aos critérios de desempenho do método analítico relativamente a objetos cerâmicos destinados a entrar em contato com os géneros alimentícios. Diretiva 2005/31/CE da comissão de 29 de Abril de 2005, **Jornal Oficial da União Europeia**, 2005.

VALDERRAMA, L.; PAIVA, V. B.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Proposta experimental didática para o ensino de análise de componentes principais. **Química Nova**, v. 39, p. 245–249, 2016.

VANHAECKE, F.; RESANO, M.; MOENS, L. Electrothermal vaporisation ICP-mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the determination and speciation of trace elements in solid samples – A review of real-life applications from the author's lab. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 374, p. 188-195, 2002.

VEGA, C. V.; PÉREZ, C. Z.; GÓMEZ, S. Q.; GONZÁLEZ, J. A. M.; SANTILLÁN, E. M.; IBARRA, J. R. V.; MARTÍNEZ, M. T. S.; PAREDES, J. D. G. Lead, cadmium and cobalt (Pb, Cd, and Co) leaching of glass-clay containers by pH effect of food. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, p. 2336-2350, 2011.

VIEIRA, M. A. **Estudos de geração de vapor para técnicas de espectrometria atômica para a determinação de elementos traço em materiais geológicos em suspensão e para a especiação de mercúrio em materiais biológicos**. 2003, 162 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

VÍTKOVÁ, G.; NOVOTNÝ, K.; PROKEŠ, L.; HRDLIČKA, A.; KAISER, J.; NOVOTNÝ, J.; MALINA, R.; PROCHAZKA, D. Fast identification of biominerals by means of stand-off laser-induced breakdown spectroscopy using linear discriminant analysis and artificial neural networks. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 73, p. 1–6, 2012.

VÍTKOVÁ, G.; PROKEŠ, L.; NOVOTNÝ, K.; POŘÍZKA, P.; NOVOTNÝ, J.; VŠIANSKÝ, D.; ČELKO, L.; KAISER, J. Comparative study on fast classification of brick samples by combination of principal component analysis and linear discriminant analysis using stand-off and table-top laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 101, p. 191–199, 2014.

WANG, J.; TOPHAM, N.; WU, C. Determination of silica coating efficiency on metal particles using multiple digestion methods. **Talanta**, v. 85, p. 2655-2661, 2011.

WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3. ed. Weinheim: Wiley-Vch, 1999. 955 p.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M. Chemometrics, present and future success. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 44, p. 3–14, 1998.

XAVIER, R. Y.; SANTOS, G. R.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Estudo da validade da reformulação de massas baseadas exclusivamente na composição química de uma massa industrial de porcelanato esmaltado. **Cerâmica Industrial**, v. 13, p. 29-33, 2008.

XU, Y.; IWASHITA, A.; NAKAJIMA, T.; YAMASHITA, H.; TAKANASHI, H.; OHKI, A. Effect of HF edition on the microwave-assisted acid-digestion for the determination of metals in coal by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 66, p. 58-64, 2005.

YOSHIMURA, H. N.; CAMARGO, A. C.; PORTELA, J. C. S. Adição de metais tóxicos a massas cerâmicas e avaliação de sua estabilidade frente a agente lixiviante, parte 2: lixiviação. **Cerâmica Industrial**, v. 10, p. 35-40, 2005a.

YOSHIMURA, H. N.; CAMARGO, A. C.; PORTELA, J. C. S. Adição de metais tóxicos a massas cerâmicas e avaliação de sua estabilidade frente a agente lixiviante, parte 3: estudo cinético de lixiviação. **Cerâmica Industrial**, v. 10, p. 41-46, 2005b.

ZANNINI, P. Investigação analítica sobre o ataque ácido e alcalino em superfícies cerâmicas esmaltadas. **Cerâmica Industrial**, v. 11, p. 12-17, 2006.

ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE, A. R. Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: uma introdução. **Cerâmica**, v. 37, p. 7-16, 1991.

ZAORALKOVA, L.; HRDLICKA, A.; OTRUBA, V.; SULOVSKEY, P.; GILON, N.; GÜNTHER, D.; KANICKY, V. Investigation of multi-layered silicate ceramics using laser ablation optical emission spectrometry, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, and electron microprobe analysis. **Chemical Papers**, v. 65, p. 769–781, 2011.

ZHANG, Z.; WAGATSUMA, K. Matrix effects of easily ionizable elements and nitric acid in high-power microwave-induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 1247–1257, 2002.

Apêndices

Apêndice A - Amostras de louças cerâmicas importadas e nacionais utilizadas no presente estudo.

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
IMP 1 Caneca (China)				Amarelo
IMP 2 Caneca (China)				Branco Rosa Verde
IMP 3 Caneca (China)				Amarelo Azul Branco Laranja Preto Verde
IMP 4 Caneca (China)				Branco Marrom Verde
IMP 5 Caneca (China)				Preto
IMP 6 Caneca (China)				Amarelo Verde

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
IMP 7 Caneca (China)				Amarelo Azul Branco Laranja Marrom Roxo Verde
IMP 8 Caneca (China)				Amarelo Branco Laranja Preto Verde
IMP 9 Xícara (Taiwan)				Branco Rosa Verde
IMP 10 Xícara (China)				Branco Rosa Roxo Verde
IMP 11 Caneca (China)				Branco Dourado Verde Vermelho
IMP 12 Caneca (China)				Azul Branco Preto Roxo

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
IMP 13 Xícara (China)				Branco Dourado Rosa
IMP 14 Caneca (China)				Branco Dourado Prata Rosa Vermelho
IMP 15 Caneca (China)				Amarelo Azul Branco Preto Rosa Verde Vermelho
IMP 16 Caneca (China)				Amarelo Azul Branco Marrom Rosa Verde
IMP 17 Caneca (China)				Amarelo Branco Rosa Roxo Verde
IMP 18 (China)				Amarelo Azul Branco Laranja Preto Rosa Verde Vermelho

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
IMP 19 Xícara (Malásia)				Branco Rosa
IMP 20 Xícara (China)				Azul Branco Laranja Marrom Verde Vermelho
IMP 21 Xícara (China)				Azul Branco Rosa Verde
IMP 22 Xícara (China)				Amarelo Branco Preto Vermelho
IMP 23 Xícara (China)				Branco
IMP 24 Xícara (China)				Preto

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
IMP 25 Bule (China)				Branco Rosa Verde
IMP 26 (China)				Branco Rosa Roxo
IMP 27 Tigela (China)				Branco
IMP 28 Tigela (China)				Branco Preto Verde
IMP 29 Travessa (China)				Branco
IMP 30 Tigela (China)				Branco Roxo

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
IMP 31 Tigela (China)				Branco Verde
IMP 32 Tigela (China)				Branco Dourado
IMP 33 Tigela (China)				Branco Vermelho
IMP 34 Frasco para Tempero (China)				Branco Roxo
IMP 35 Frasco para Tempero (China)				Branco Rosa
IMP 36 Frasco para Tempero (China)				Branco Vermelho

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
IMP 37 Frasco para Tempero (China)				Branco Laranja
IMP 38 Frasco para Tempero (China)				Branco Preto Roxo Verde Vermelho
IMP 39 Frasco para Azeite (Malásia)				Branco Dourado Rosa Verde
IMP 40 Frasco para Tempero (Malásia)				Branco Dourado Rosa Verde
IMP 41 Frasco para Azeite (China)				Azul Branco Preto
IMP 42 Frasco para Tempero (China)				Azul Branco Preto

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
IMP 43 Pote (China)				Branco
IMP 44 (China)				Amarelo Branco Marrom Preto Verde Vermelho
IMP 45 Tigela (China)				Branco
IMP 46 Travessa (China)				Branco
IMP 47 Mini Caçarola (China)				Branco
IMP 48 Xícara (Guatemala)				Azul Branco Cinza Laranja Preto Verde

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
IMP 49 Tigela (México)				Marrom Verde
IMP 50 Tigela (China)				Branco
IMP 51 Prato (Portugal)				Cinza
IMP 52 Tigela (China)				Branco
NAC 1 Xícara (Brasil)				Amarelo Azul Branco Marrom Verde Vermelho
NAC 2 Xícara (Brasil)				Branco
NAC 3 Tigela (Brasil)				Roxo

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
NAC 4 Tigela (Brasil)				Branco Marrom Rosa Verde Vermelho
NAC 5 Tigela (Brasil)				Amarelo Branco Preto
NAC 6 Caneca (Brasil)				Amarelo Azul Branco Laranja Preto Verde Vermelho
NAC 7 Caneca (Brasil)				Vermelho
NAC 8 Caneca (Brasil)				Preto
NAC 9 Caneca (Brasil)				Azul

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
NAC 10 Xícara (Brasil)				Azul Branco
NAC 11 Prato (Brasil)				Azul Branco
NAC 12 Prato (Brasil)				Amarelo Azul Branco Verde
NAC 13 Prato (Brasil)				Amarelo Branco Cinza Marrom Rosa
NAC 14 Caneca (Brasil)				Amarelo
NAC 15 Caneca (Brasil)				Preto

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
NAC 16 Xícara (Brasil)				Vermelho
NAC 17 Prato (Brasil)				Branco Vermelho
NAC 18 Prato (Brasil)				Branco
NAC 19 Prato (Brasil)				Branco Rosa Vermelho
NAC 20 Prato (Brasil)				Azul Branco
NAC 21 Prato (Brasil)				Amarelo Branco Vermelho

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
NAC 22 Prato (Brasil)				Branco Marrom Rosa Vermelho
NAC 23 Prato (Brasil)				Amarelo Branco Cinza Verde
NAC 24 Prato (Brasil)				Branco Rosa Verde
NAC 25 Prato (Brasil)				Branco
NAC 26 Prato (Brasil)				Azul Branco
NAC 27 Prato (Brasil)				Branco Preto

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
NAC 28 Prato (Brasil)				Branco
NAC 29 Prato (Brasil)				Amarelo Azul Branco Verde
NAC 30 Prato (Brasil)				Branco
NAC 31 Prato (Brasil)				Branco Preto
NAC 32 Prato (Brasil)				Branco
NAC 33 Prato (Brasil)				Branco
NAC 34 Prato (Brasil)				Branco Cinza

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
NAC 35 Prato (Brasil)				Branco
NAC 36 Prato (Brasil)				Branco
NAC 37 Prato (Brasil)				Azul Branco
NAC 38 Prato (Brasil)				Branco Preto
NAC 39 Prato (Brasil)				Branco
NAC 40 Frasco para Tempero (Brasil)				Branco

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
NAC 41 Caneca (Brasil)				Azul
NAC 42 Caneca (Brasil)				Amarelo
NAC 43 Xícara (Brasil)				Preto
NAC 44 Xícara (Brasil)				Branco
NAC 45 Caneca (Brasil)				Amarelo Branco Cinza Verde
NAC 46 Xicara (Brasil)				Preto
NAC 47 Xícara (Brasil)				Amarelo Branco Cinza Verde

(continuação)

Amostra Descrição (Origem)	Vista 1	Vista 2	Vista 3	Cores
NAC 48 Xícara (Brasil)				Verde
NAC 49 Xícara (Brasil)				Branco
NAC 50 Caneca (Brasil)				Amarelo Branco Cinza

Apêndice B - Aplicação do método de suspensão para determinação de Cd, Cr e Pb em amostras de cerâmica (n=3).

Louças Cerâmicas Importadas			
Amostra	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)		
	Cd	Cr	Pb
IMP 7	$7,8 \pm 0,3$ (3,8)	181 ± 11 (6,1)	4063 ± 43 (1,1)
IMP 8	$56,9 \pm 2,5$ (4,4)	$69,3 \pm 1,6$ (2,3)	3629 ± 76 (2,1)
IMP 9	$1,1 \pm 0,1$ (9,1)	$46,6 \pm 2,2$ (4,7)	1822 ± 40 (2,2)
IMP 10	$2,37 \pm 0,04$ (1,7)	$43,0 \pm 1,2$ (2,8)	4842 ± 148 (3,0)
IMP 11	< LQ	$39,8 \pm 0,5$ (1,3)	360 ± 10 (2,8)
IMP 12	$1,4 \pm 0,1$ (7,1)	$91,1 \pm 1,8$ (2,0)	2211 ± 105 (4,7)
IMP 13	< LD	$38,8 \pm 0,1$ (0,3)	306 ± 12 (3,9)
IMP 14	$53,6 \pm 3,9$ (7,3)	$39,6 \pm 0,9$ (2,3)	1012 ± 20 (2,0)
IMP 15	$70,2 \pm 1,5$ (2,1)	$53,6 \pm 0,7$ (1,3)	1477 ± 68 (4,6)
IMP 16	$6,9 \pm 0,3$ (4,3)	$38,5 \pm 0,2$ (0,5)	831 ± 62 (7,5)
IMP 17	< LD	$38,8 \pm 0,7$ (1,8)	962 ± 82 (8,5)
IMP 18	$7,5 \pm 0,1$ (1,3)	627 ± 16 (2,6)	3294 ± 177 (5,4)
IMP 19	$0,24 \pm 0,02$ (8,3)	$43,4 \pm 0,2$ (0,5)	902 ± 26 (2,9)
IMP 20	$46,0 \pm 3,1$ (6,7)	$69,7 \pm 1,4$ (2,0)	711 ± 22 (3,1)
IMP 21	$0,37 \pm 0,01$ (2,7)	$24,9 \pm 0,1$ (0,4)	2450 ± 102 (4,2)
IMP 22	$64,6 \pm 2,4$ (3,7)	$27,3 \pm 0,1$ (0,4)	586 ± 9 (1,5)
IMP 23	< LD	$32,6 \pm 0,6$ (1,8)	219 ± 1 (0,4)
IMP 24	< LD	449 ± 3 (0,7)	141 ± 1 (0,7)
IMP 25	< LD	$24,5 \pm 0,4$ (1,6)	1046 ± 58 (5,5)
IMP 26	$0,70 \pm 0,06$ (8,6)	$104,1 \pm 0,2$ (0,2)	111 ± 2 (1,8)
IMP 27	< LD	$32,3 \pm 1,3$ (4,0)	365 ± 8 (2,2)
IMP 28	$0,22 \pm 0,01$ (4,5)	124 ± 8 (6,4)	1885 ± 60 (3,2)
IMP 29	< LD	$62,8 \pm 1,2$ (1,9)	249 ± 5 (2,0)
IMP 30	< LQ	$33,7 \pm 0,2$ (0,6)	212 ± 2 (0,9)
IMP 31	$0,35 \pm 0,03$ (8,6)	$37,5 \pm 0,3$ (0,8)	237 ± 6 (2,5)
IMP 32	< LD	$34,8 \pm 0,8$ (2,3)	184 ± 2 (1,1)
IMP 33	$0,21 \pm 0,01$ (4,8)	$34,9 \pm 0,8$ (2,3)	182 ± 2 (1,1)

(continuação)

Louças Cerâmicas Importadas			
Amostra	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)		
	Cd	Cr	Pb
IMP 34	0,34 \pm 0,02 (5,9)	45,5 \pm 1,0 (2,2)	22 \pm 2 (1,0)
IMP 35	< LQ	41,6 \pm 0,2 (0,5)	212 \pm 4 (2,0)
IMP 36	47,3 \pm 1,1 (2,3)	63,6 \pm 4,7 (7,4)	214 \pm 1 (0,5)
IMP 37	17,8 \pm 0,5 (2,8)	66,7 \pm 0,8 (1,2)	167 \pm 3 (1,8)
IMP 38	< LD	119 \pm 8 (6,7)	195 \pm 1 (0,5)
IMP 39	0,35 \pm 0,03 (8,6)	44,4 \pm 0,1 (0,2)	423 \pm 3 (0,7)
IMP 40	< LD	42,4 \pm 0,3 (0,7)	210 \pm 6 (2,9)
IMP 41	< LD	38,7 \pm 0,1 (0,3)	1270 \pm 9 (0,7)
IMP 42	< LQ	44,9 \pm 0,8 (1,8)	1065 \pm 7 (0,6)
IMP 43	< LD	43,5 \pm 0,2 (0,5)	163 \pm 1 (0,6)
IMP 44	4,7 \pm 0,3 (6,4)	67,3 \pm 5,5 (8,2)	417 \pm 2 (0,5)
IMP 45	< LD	41,5 \pm 1,2 (2,9)	246 \pm 4 (1,6)
IMP 46	< LD	41,4 \pm 2,0 (4,8)	78 \pm 4 (5,1)
IMP 47	< LD	33,9 \pm 0,3 (0,9)	114 \pm 2 (1,7)
IMP 48	48,7 \pm 2,0 (4,1)	59,4 \pm 1,9 (3,2)	396 \pm 16 (4,0)
IMP 49	0,46 \pm 0,01 (2,2)	144 \pm 4 (2,8)	2052 \pm 37 (1,8)

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

Louças Cerâmicas Nacionais			
Amostra	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)		
	Cd	Cr	Pb
NAC 3	0,75 \pm 0,01 (1,3)	96,1 \pm 0,1 (0,1)	5305 \pm 48 (0,9)
NAC 4	75,3 \pm 0,2 (0,3)	96,7 \pm 3,2 (3,3)	271 \pm 8 (3,0)
NAC 5	6,68 \pm 0,08 (1,2)	143 \pm 6 (4,2)	370 \pm 1 (0,3)
NAC 6	47,6 \pm 2,4 (5,0)	64,0 \pm 0,6 (0,9)	815 \pm 18 (2,2)
NAC 7	184 \pm 9 (4,9)	47,3 \pm 0,1 (0,2)	225 \pm 4 (1,8)
NAC 8	1,48 \pm 0,03 (2,0)	1395 \pm 18 (1,3)	402 \pm 4 (1,0)
NAC 9	0,48 \pm 0,03 (6,2)	60,6 \pm 0,5 (0,8)	339 \pm 10 (2,9)
NAC 10	< LQ	48,9 \pm 2,1 (4,3)	149 \pm 1 (0,7)

(continuação)

Louças Cerâmicas Nacionais			
Amostra	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)		
	Cd	Cr	Pb
NAC 11	0,32 \pm 0,01 (3,1)	70,2 \pm 0,4 (0,6)	277 \pm 2 (0,7)
NAC 12	1,27 \pm 0,06 (4,7)	91,5 \pm 6,4 (7,0)	4313 \pm 96 (2,2)
NAC 13	5,9 \pm 0,5 (8,5)	52,2 \pm 0,3 (0,6)	215 \pm 3 (1,4)

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

Apêndice C - Lixiviação de Cd, Cr e Pb em amostras de louças cerâmicas (n=3).

Amostra	Concentração Lixiviada	% lixiviado
	$\bar{x} \pm sd, \mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)	
Determinação de Cd		
IMP 2	1,23 ± 0,06 (4,9)	0,73 ± 0,03
NAC 1	0,25 ± 0,02 (8,0)	1,10 ± 0,11
IMP 8	1,19 ± 0,05 (4,6)	2,09 ± 0,09
IMP 14	0,52 ± 0,04 (8,1)	0,96 ± 0,07
IMP 15	0,30 ± 0,01 (4,4)	0,43 ± 0,01
IMP 20	1,03 ± 0,02 (2,0)	2,24 ± 0,04
IMP 22	1,68 ± 0,03 (1,8)	2,61 ± 0,05
IMP 36	0,10 ± 0,003 (3,3)	0,20 ± 0,01
IMP 48	0,22 ± 0,007 (3,4)	0,45 ± 0,02
NAC 4	0,07 ± 0,007 (10,6)	0,09 ± 0,01
NAC 6	0,12 ± 0,005 (4,0)	0,25 ± 0,01
NAC 7	0,20 ± 0,005 (2,7)	0,11 ± 0,003
Determinação de Cr		
IMP 5	0,24 ± 0,01 (6,2)	0,15 ± 0,01
IMP 7	1,48 ± 0,08 (5,8)	0,82 ± 0,05
IMP 18	5,02 ± 0,24 (4,7)	0,80 ± 0,04
IMP 24	0,39 ± 0,01 (2,5)	0,09 ± 0,002
IMP 26	0,12 ± 0,01 (9,9)	0,12 ± 0,01
IMP 28	0,10 ± 0,005 (5,0)	0,08 ± 0,004
IMP 38	0,21 ± 0,005 (2,5)	0,17 ± 0,004
IMP 49	0,10 ± 0,008 (7,8)	0,07 ± 0,005
NAC 3	0,10 ± 0,002 (2,5)	0,10 ± 0,002
NAC 4	0,10 ± 0,003 (3,1)	0,10 ± 0,003
NAC 5	0,12 ± 0,005 (4,4)	0,08 ± 0,004
NAC 8	0,16 ± 0,01 (5,7)	0,01 ± 0,0006

(continuação)

Amostra	Concentração Lixiviada $\bar{x} \pm sd, \mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)	% lixiviado
Determinação de Pb		
IMP 2	4,69 \pm 0,19 (4,0)	0,46 \pm 0,02
IMP 3	1,55 \pm 0,06 (3,6)	0,14 \pm 0,005
IMP 7	4,99 \pm 0,22 (4,4)	0,12 \pm 0,005
IMP 8	15,8 \pm 0,3 (1,9)	0,43 \pm 0,008
IMP 9	5,94 \pm 0,31 (5,2)	0,32 \pm 0,02
IMP 10	12,1 \pm 0,2 (1,6)	0,25 \pm 0,003
IMP 12	10,9 \pm 0,4 (3,7)	0,49 \pm 0,02
IMP 14	2,21 \pm 0,06 (2,6)	0,22 \pm 0,006
IMP 15	6,28 \pm 0,02 (0,4)	0,42 \pm 0,002
IMP 17	6,34 \pm 0,11 (1,8)	0,66 \pm 0,01
IMP 18	7,88 \pm 0,09 (1,2)	0,24 \pm 0,003
IMP 21	2,1 \pm 0,16 (7,6)	0,09 \pm 0,006
IMP 25	1,25 \pm 0,03 (2,2)	0,12 \pm 0,003
IMP 28	2,69 \pm 0,05 (1,9)	0,14 \pm 0,003
IMP 41	46,3 \pm 1,7 (3,7)	3,6 \pm 0,13
IMP 42	14,8 \pm 1,0 (6,8)	1,39 \pm 0,10
IMP 49	0,59 \pm 0,03 (5,7)	0,03 \pm 0,002
NAC 3	2,84 \pm 0,26 (9,3)	0,05 \pm 0,004
NAC 12	0,71 \pm 0,008 (1,1)	0,02 \pm 0,0002

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.

Apêndice D - Determinação qualitativa multielementar em amostras de cerâmica por LIBS

Amostras Nacionais		Número de amostras contendo os respectivos analitos:																		
Contendo:	Total	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Pb	Si	Ti	Zn	Zr	
Massa	50	50	17	50	0	0	0	0	35	50	47	50	9	50	0	50	49	0	3	
Superfície	Branco	39	39	36	39	0	5	0	0	1	39	39	39	32	39	0	39	11	8	14
	Rosa	5	5	5	5	0	3	1	3	4	5	5	5	5	5	3	5	5	4	5
	Roxo	1	1	1	1	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1
	Amarelo	13	13	13	13	1	7	3	8	9	13	13	13	13	13	4	13	8	10	13
	Laranja	2	2	2	2	1	0	0	1	1	2	2	2	2	2	1	2	1	2	2
	Vermelho	9	9	9	9	2	6	0	7	7	9	9	9	9	9	4	9	5	8	8
	Verde	10	10	10	10	1	8	8	8	6	10	10	10	10	10	4	10	7	9	10
	Azul	11	11	11	11	0	9	7	8	8	11	10	11	11	11	4	11	4	11	11
	Preto	9	9	9	9	0	8	8	8	9	9	9	9	9	9	5	9	2	8	8
	Cinza	6	6	6	6	0	5	2	3	3	6	6	6	6	6	2	6	3	5	5
Marrom	4	4	4	4	1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	

(continuação)

Amostras Importadas			Número de amostras contendo os respectivos analitos:																	
Contendo:	Total	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Pb	Si	Ti	Zn	Zr	
	Massa	50	50	9	50	0	0	0	0	28	50	50	50	8	50	0	50	40	0	2
Superfície	Branco	45	45	34	45	0	13	0	0	3	45	45	45	25	45	0	45	16	17	17
	Rosa	16	16	16	16	0	6	6	7	8	16	16	16	12	16	9	16	10	13	12
	Roxo	6	6	6	6	0	3	2	3	4	6	6	6	6	6	4	6	5	5	6
	Amarelo	16	16	15	16	3	5	2	5	10	16	16	16	12	16	8	16	12	13	14
	Laranja	6	6	6	6	2	2	0	1	4	6	6	6	6	6	2	6	5	5	6
	Vermelho	10	10	10	10	5	4	4	5	8	10	10	10	8	10	7	10	8	7	9
	Verde	23	23	22	23	3	18	15	15	20	23	23	23	22	23	16	23	20	21	22
	Azul	11	11	11	11	0	9	5	7	7	11	11	11	11	11	8	11	9	10	11
	Preto	14	14	12	14	0	11	12	10	14	14	14	14	14	14	10	14	9	10	13
	Cinza	3	3	3	3	0	0	1	1	2	3	3	3	2	3	2	3	2	3	3
Marrom	6	6	5	6	1	3	4	0	6	6	6	6	5	6	3	6	5	4	4	

Apêndice E - Concentrações dos analitos em amostras de louças cerâmicas nacionais e importadas por MIP OES (n=3)

Louças Cerâmicas Nacionais				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, mg g ⁻¹ (RSD, %)			
	Al	Ba	Ca	Fe
NAC 1	88,4 ± 2,9 (3,3)	<LD	1,6 ± 0,1 (6,2)	3,5 ± 0,2 (5,7)
NAC 2	138 ± 6 (4,3)	0,57 ± 0,02 (3,5)	22 ± 1 (6,0)	3,7 ± 0,1 (2,7)
NAC 3	74,9 ± 1,8 (2,4)	1,24 ± 0,03 (2,4)	13,2 ± 0,1 (0,8)	3,9 ± 0,1 (2,6)
NAC 4	74,2 ± 2,3 (3,1)	1,4 ± 0,1 (7,1)	5,8 ± 0,2 (3,4)	4,3 ± 0,2 (4,6)
NAC 5	79,8 ± 4,2 (5,3)	1,33 ± 0,03 (2,3)	4,4 ± 0,2 (4,5)	4,3 ± 0,1 (2,3)
NAC 6	81,3 ± 5,8 (7,1)	1,30 ± 0,02 (1,5)	7,8 ± 0,7 (9,0)	4,2 ± 0,1 (2,4)
NAC 7	89,4 ± 7,1 (7,9)	1,79 ± 0,02 (1,1)	14,7 ± 0,6 (4,1)	4,1 ± 0,2 (4,9)
NAC 8	96,7 ± 0,1 (0,1)	2,4 ± 0,1 (0,4)	19,5 ± 0,6 (3,1)	6,4 ± 0,2 (3,1)
NAC 9	78,4 ± 0,5 (0,6)	0,94 ± 0,03 (3,2)	7,8 ± 0,4 (5,1)	4,0 ± 0,1 (2,5)
NAC 10	98,1 ± 2,0 (2,0)	1,00 ± 0,03 (3,0)	18,6 ± 0,5 (2,7)	5,1 ± 0,1 (2,0)
NAC 11	76,0 ± 6,5 (8,6)	1,26 ± 0,02 (1,6)	5,4 ± 0,2 (3,7)	4,9 ± 0,1 (2,0)
NAC 12	89,2 ± 8,0 (9,0)	1,15 ± 0,02 (1,7)	11,1 ± 0,7 (6,3)	3,84 ± 0,01 (0,3)
NAC 13	105 ± 3 (2,8)	0,9 ± 0,1 (11,1)	17,9 ± 0,1 (0,6)	5,00 ± 0,03 (0,6)
NAC 14	62,8 ± 0,1 (0,2)	0,87 ± 0,01 (1,1)	16,8 ± 0,3 (1,8)	3,7 ± 0,2 (5,4)
NAC 15	83,7 ± 0,2 (0,2)	1,92 ± 0,04 (2,1)	18,4 ± 0,1 (0,5)	4,54 ± 0,04 (0,9)
NAC 16	69,5 ± 6,0 (8,6)	1,57 ± 0,01 (0,6)	17,0 ± 0,5 (2,9)	3,7 ± 0,2 (5,4)

(continuação)

Louças Cerâmicas Nacionais				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, mg g ⁻¹ (RSD, %)			
	Al	Ba	Ca	Fe
NAC 17	106 ± 4 (3,8)	0,78 ± 0,02 (2,6)	12,8 ± 0,1 (0,8)	5,02 ± 0,01 (0,2)
NAC 18	29,8 ± 0,1 (0,3)	13,9 ± 0,2 (1,4)	19,4 ± 0,1 (0,5)	0,14 ± 0,01 (7,1)
NAC 19	102 ± 8 (7,8)	1,94 ± 0,02 (1,0)	13,3 ± 0,4 (3,0)	4,6 ± 0,1 (2,2)
NAC 20	79,2 ± 5,1 (6,4)	1,82 ± 0,02 (1,1)	12,3 ± 0,1 (0,8)	4,3 ± 0,1 (2,3)
NAC 21	80,1 ± 0,7 (0,9)	1,64 ± 0,04 (2,4)	12,9 ± 0,5 (3,9)	4,1 ± 0,2 (4,9)
NAC 22	88,0 ± 8,1 (9,2)	< LQ	10,0 ± 0,3 (3,0)	4,6 ± 0,1 (2,2)
NAC 23	89,0 ± 7,8 (8,8)	< LD	17,6 ± 0,5 (2,8)	5,51 ± 0,02 (0,4)
NAC 24	79,3 ± 3,1 (3,9)	0,56 ± 0,04 (7,1)	15,7 ± 0,9 (5,7)	4,5 ± 0,2 (4,4)
NAC 25	110 ± 1 (0,9)	< LD	19,7 ± 0,1 (0,5)	4,1 ± 0,1 (2,4)
NAC 26	92,3 ± 10,2 (11,0)	< LD	22,9 ± 0,8 (3,5)	4,4 ± 0,1 (2,3)
NAC 27	95,1 ± 10,1 (10,6)	< LQ	21,6 ± 0,5 (2,3)	5,6 ± 0,1 (1,8)
NAC 28	85,3 ± 3,5 (4,1)	< LQ	21,9 ± 1,2 (5,5)	5,9 ± 0,1 (1,7)
NAC 29	114 ± 11 (9,6)	0,60 ± 0,01 (1,7)	17,1 ± 0,2 (1,2)	2,4 ± 0,2 (8,3)
NAC 30	106 ± 3 (2,8)	< LQ	21,6 ± 0,7 (3,2)	6,3 ± 0,2 (3,2)
NAC 31	97,0 ± 10,8 (11,1)	< LQ	9,6 ± 0,6 (6,2)	2,3 ± 0,2 (8,7)
NAC 32	29,7 ± 0,5 (1,7)	8,7 ± 0,8 (9,2)	15,9 ± 1,5 (9,4)	0,15 ± 0,01 (6,7)
NAC 33	32,6 ± 0,1 (0,3)	8,7 ± 0,6 (6,9)	15,4 ± 0,2 (1,3)	0,28 ± 0,02 (7,1)

(continuação)

Louças Cerâmicas Nacionais				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, mg g ⁻¹ (RSD, %)			
	Al	Ba	Ca	Fe
NAC 34	110 ± 2 (1,8)	<LD	8,8 ± 0,5 (5,7)	4,2 ± 0,1 (2,4)
NAC 35	130 ± 4 (3,1)	<LD	14,9 ± 0,1 (0,7)	5,2 ± 0,1 (1,9)
NAC 36	104 ± 2 (1,9)	< LQ	6,9 ± 0,6 (8,7)	5,1 ± 0,4 (7,8)
NAC 37	39,3 ± 3,7 (9,4)	10,0 ± 0,8 (8,0)	18,8 ± 0,8 (4,2)	0,18 ± 0,01 (5,6)
NAC 38	45,6 ± 2,3 (5,0)	15,6 ± 1,4 (9,0)	23,3 ± 0,2 (0,9)	0,19 ± 0,01 (5,3)
NAC 39	43,1 ± 0,5 (1,2)	20,1 ± 0,4 (2,0)	22,5 ± 0,1 (0,4)	0,46 ± 0,05 (10,9)
NAC 40	127 ± 12 (9,4)	<LD	10,2 ± 0,8 (7,8)	4,3 ± 0,1 (2,3)
NAC 41	105 ± 10 (9,5)	< LQ	14,0 ± 0,5 (3,6)	4,23 ± 0,05 (1,2)
NAC 42	86,3 ± 8,0 (9,3)	< LQ	13,4 ± 0,7 (5,2)	4,23 ± 0,01 (0,2)
NAC 43	91,7 ± 6,1 (6,6)	0,70 ± 0,04 (5,7)	16,5 ± 0,1 (0,6)	3,3 ± 0,2 (6,1)
NAC 44	146 ± 2 (1,4)	< LQ	20,7 ± 0,5 (2,4)	4,62 ± 0,05 (1,1)
NAC 45	118 ± 7 (5,9)	0,62 ± 0,01 (1,6)	14,2 ± 0,6 (4,2)	2,21 ± 0,01 (0,4)
NAC 46	103 ± 1 (1,0)	0,85 ± 0,01 (1,2)	14,4 ± 0,7 (4,9)	2,77 ± 0,01 (0,4)
NAC 47	42,7 ± 2,1 (4,9)	<LD	6,8 ± 0,6 (8,8)	6,1 ± 0,1 (1,6)
NAC 48	42,1 ± 0,4 (1,0)	1,17 ± 0,01 (0,8)	6,5 ± 0,3 (4,6)	2,26 ± 0,01 (0,4)
NAC 49	53,8 ± 3,4 (6,3)	<LD	4,04 ± 0,03 (0,7)	4,4 ± 0,2 (4,5)
NAC 50	43,4 ± 0,5 (1,2)	0,57 ± 0,01 (1,8)	4,65 ± 0,04 (0,9)	4,06 ± 0,01 (0,2)

(continuação)

Louças Cerâmicas Importadas				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, mg g ⁻¹ (RSD, %)			
	Al	Ba	Ca	Fe
IMP 1	94,6 ± 1,3 (1,4)	0,94 ± 0,1 (10,6)	4,0 ± 0,3 (7,5)	8,2 ± 0,2 (2,4)
IMP 2	27,3 ± 2,4 (8,8)	4,5 ± 0,4 (8,9)	17,8 ± 0,8 (4,5)	1,8 ± 0,1 (5,6)
IMP 3	75,3 ± 4,4 (5,8)	1,1 ± 0,1 (9,1)	46,5 ± 1,2 (2,6)	8,4 ± 0,5 (6,0)
IMP 4	142 ± 4 (2,8)	1,7 ± 0,1 (5,9)	10,3 ± 0,5 (4,8)	3,4 ± 0,1 (2,9)
IMP 5	121 ± 8 (6,6)	3,4 ± 0,1 (2,9)	6,1 ± 0,2 (3,3)	9,9 ± 0,2 (2,0)
IMP 6	84,7 ± 1,8 (2,1)	1,0 ± 0,1 (10,0)	5,0 ± 0,3 (6,0)	7,4 ± 0,4 (5,4)
IMP 7	83,7 ± 4,3 (5,1)	< LQ	48,6 ± 2,8 (5,8)	4,9 ± 0,2 (4,1)
IMP 8	33,2 ± 0,2 (0,6)	<LD	25,7 ± 0,4 (1,6)	1,2 ± 0,1 (8,3)
IMP 9	30,2 ± 0,1 (0,3)	1,05 ± 0,05 (4,8)	33,0 ± 0,3 (0,9)	1,06 ± 0,03 (2,8)
IMP 10	109 ± 2 (1,8)	<LD	4,8 ± 0,4 (8,3)	1,17 ± 0,01 (0,9)
IMP 11	94,0 ± 5,6 (6,0)	<LD	0,72 ± 0,06 (8,3)	5,3 ± 0,1 (1,9)
IMP 12	38,3 ± 0,1 (0,3)	<LD	27,1 ± 0,3 (1,1)	1,3 ± 0,1 (7,7)
IMP 13	85,0 ± 2,6 (3,1)	<LD	1,4 ± 0,1 (7,1)	4,2 ± 0,2 (4,8)
IMP 14	115 ± 8 (7,0)	<LD	14,1 ± 0,2 (1,4)	1,72 ± 0,01 (0,6)
IMP 15	87,3 ± 4,6 (5,3)	<LD	1,4 ± 0,1 (7,1)	3,8 ± 0,1 (2,6)
IMP 16	83,8 ± 1,8 (2,1)	<LD	1,63 ± 0,05 (3,1)	3,78 ± 0,02 (0,5)
IMP 17	78,5 ± 2,9 (3,7)	<LD	1,68 ± 0,02 (1,2)	3,67 ± 0,01 (0,3)

(continuação)

Louças Cerâmicas Importadas				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, mg g⁻¹ (RSD, %)			
	Al	Ba	Ca	Fe
IMP 18	76,6 ± 6,5 (8,5)	< LQ	49,1 ± 2,2 (4,5)	4,7 ± 0,2 (4,2)
IMP 19	61,8 ± 5,8 (9,4)	<LD	1,30 ± 0,03 (2,3)	2,7 ± 0,1 (3,7)
IMP 20	73,7±0,9(1,2)	<LD	0,65 ± 0,05 (7,7)	3,65 ± 0,05 (1,4)
IMP 21	72,5 ± 0,2(0,3)	<LD	1,69 ± 0,05 (3,0)	3,31±0,03(0,9)
IMP 22	73,4 ± 2,3 (3,1)	<LD	0,32 ± 0,01 (3,1)	3,7 ± 0,1 (2,7)
IMP 23	58,8 ± 0,3 (0,5)	1,00 ± 0,03 (10,0)	1,93 ± 0,03 (1,6)	5,0 ± 0,4 (8,0)
IMP 24	80,5 ± 2,9 (3,6)	1,9 ± 0,1 (5,3)	2,59 ± 0,03 (1,2)	8,6 ± 0,2 (2,3)
IMP 25	97,0 ± 4,2 (4,3)	< LQ	0,92 ± 0,07 (7,6)	5,05 ± 0,03 (0,6)
IMP 26	108 ± 7 (6,5)	3,5 ± 0,2 (5,7)	14,0 ± 1,2 (8,6)	6,44 ± 0,02 (0,3)
IMP 27	75,1 ± 6,9 (9,2)	0,60 ± 0,05(8,3)	1,1 ± 0,1 (9,1)	4,87 ± 0,03 (0,6)
IMP 28	28,6 ± 0,9 (3,1)	9,1 ± 0,4 (4,4)	13,4 ± 0,6 (4,5)	0,71 ± 0,03 (4,2)
IMP 29	109 ± 9 (8,2)	1,7 ± 0,1 (5,9)	2,23 ± 0,03 (1,3)	4,7 ± 0,1 (2,1)
IMP 30	111,2 ± 0,4 (0,4)	2,9 ± 0,1 (3,4)	8,6 ± 0,1 (1,2)	6,71 ± 0,02 (0,3)
IMP 31	104 ± 6 (5,8)	3,2 ± 0,1 (3,1)	6,0 ± 0,2 (3,3)	6,4 ± 0,2 (3,1)
IMP 32	103 ± 7 (6,8)	2,8 ± 0,1 (3,6)	7,2 ± 0,5 (6,9)	6,8 ± 0,2 (2,9)
IMP 33	90,3 ± 0,1 (0,1)	3,08 ± 0,01 (0,3)	6,7 ± 0,1 (1,5)	5,67 ± 0,05 (0,9)
IMP 34	100 ± 4 (4,0)	2,89 ± 0,02 (0,7)	7,0 ± 0,3 (4,3)	5,97 ± 0,02 (0,3)

(continuação)

Louças Cerâmicas Importadas				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, mg g ⁻¹ (RSD, %)			
	Al	Ba	Ca	Fe
IMP 35	100,1 ± 0,5 (0,5)	1,7 ± 0,1 (5,9)	5,37 ± 0,01 (0,2)	6,29 ± 0,05 (0,8)
IMP 36	100 ± 2 (2,0)	1,93 ± 0,01 (0,5)	5,3 ± 0,2 (3,8)	6,2 ± 0,2 (3,2)
IMP 37	105 ± 4 (3,8)	2,00 ± 0,05 (2,5)	4,4 ± 0,2 (4,5)	6,26 ± 0,02 (0,3)
IMP 38	75,3 ± 2,7 (3,6)	1,0 ± 0,1 (10,0)	55,2 ± 0,1 (0,2)	7,3 ± 0,2 (2,7)
IMP 39	87,2 ± 0,9 (1,0)	1,00 ± 0,04 (4,0)	2,69 ± 0,01 (0,4)	2,89 ± 0,03 (1,0)
IMP 40	83,0 ± 1,1 (1,3)	1,16 ± 0,01 (0,9)	2,8 ± 0,1 (3,6)	2,76 ± 0,01 (0,4)
IMP 41	73,9 ± 0,5 (0,7)	2,99 ± 0,04 (1,3)	2,5 ± 0,1 (4,0)	3,96 ± 0,01 (0,2)
IMP 42	77,1 ± 4,5 (5,8)	3,00 ± 0,02 (0,7)	2,6 ± 0,1 (3,8)	3,9 ± 0,1 (2,6)
IMP 43	81,7 ± 0,2 (0,2)	1,35 ± 0,02 (1,5)	3,2 ± 0,2 (6,2)	3,95 ± 0,01 (0,2)
IMP 44	104 ± 10 (9,6)	0,79 ± 0,04 (5,1)	0,54 ± 0,02 (3,7)	2,06 ± 0,03 (1,4)
IMP 45	106 ± 5 (4,7)	0,8 ± 0,1 (12,5)	0,72 ± 0,01 (1,4)	3,38 ± 0,01 (0,3)
IMP 46	86,6 ± 9,3 (10,7)	1,4 ± 0,1 (7,1)	3,0 ± 0,3 (10,0)	1,9 ± 0,1 (5,3)
IMP 47	99,4 ± 2,9 (2,9)	0,67 ± 0,02 (3,0)	1,15 ± 0,04 (3,5)	2,40 ± 0,02 (0,8)
IMP 48	92,4 ± 5,8 (6,3)	0,71 ± 0,01 (1,4)	0,93 ± 0,01 (1,1)	3,2 ± 0,2 (6,2)
IMP 49	64,1 ± 6,3 (9,8)	1,16 ± 0,02 (1,7)	2,6 ± 0,2 (7,7)	12,0 ± 0,6 (5,0)
IMP 50	39,6 ± 1,1 (2,8)	<LD	4,1 ± 0,1 (2,4)	3,5 ± 0,1 (2,8)
IMP 51	39,8 ± 3,1 (7,8)	<LQ	22,1 ± 0,6 (2,7)	5,48 ± 0,01 (0,2)

(continuação)

Louças Cerâmicas Nacionais				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, mg g ⁻¹ (RSD, %)			
	K	Mg	Na	Ti
NAC 1	21,2 ± 1,1 (5,2)	5,4 ± 0,2 (3,7)	6,8 ± 0,7 (10,3)	0,23 ± 0,01 (4,3)
NAC 2	14,7 ± 0,8 (5,4)	5,8 ± 0,1 (1,7)	8,6 ± 0,3 (3,5)	0,38 ± 0,01 (2,6)
NAC 3	11,7 ± 0,6 (5,1)	8,32 ± 0,04 (0,5)	6,7 ± 0,1 (1,5)	1,34 ± 0,01 (0,7)
NAC 4	9,6 ± 0,9 (9,4)	9,6 ± 0,2 (2,1)	2,07 ± 0,05 (2,4)	1,21 ± 0,02 (1,6)
NAC 5	11,0 ± 1,1 (10,0)	9,9 ± 0,4 (4,0)	9,2 ± 1,1 (11,9)	1,09 ± 0,02 (1,8)
NAC 6	8,3 ± 0,7 (8,4)	10,0 ± 0,4 (4,0)	5,8 ± 0,1 (1,7)	1,28 ± 0,03 (2,3)
NAC 7	14,2 ± 0,1 (0,7)	13,8 ± 0,6 (4,3)	11,8 ± 0,5 (4,2)	1,1 ± 0,1 (9,1)
NAC 8	17,8 ± 0,8 (4,5)	16,2 ± 0,8 (4,9)	13,1 ± 0,6 (4,6)	1,25 ± 0,02 (1,6)
NAC 9	9,8 ± 0,4 (4,1)	10,0 ± 0,5 (5,0)	6,4 ± 0,6 (9,4)	1,089 ± 0,003 (0,3)
NAC 10	14,4 ± 0,8 (5,6)	2,5 ± 0,2 (8,0)	13,2 ± 1,1 (8,3)	0,60 ± 0,05 (8,3)
NAC 11	6,9 ± 0,7 (10,1)	9,2 ± 0,7 (7,6)	4,1 ± 0,4 (9,8)	1,348 ± 0,002 (0,1)
NAC 12	11,9 ± 1,2 (10,1)	9,0 ± 0,9 (10,0)	11,1 ± 1,1 (9,9)	1,44 ± 0,03 (2,1)
NAC 13	16,3 ± 0,3 (1,8)	2,3 ± 0,2 (8,7)	15,4 ± 1,0 (6,7)	0,53 ± 0,02 (3,8)
NAC 14	9,9 ± 0,1 (1,0)	9,9 ± 0,4 (4,0)	6,55 ± 0,02 (0,3)	1,10 ± 0,02 (1,8)
NAC 15	12,5 ± 0,1 (0,8)	11,3 ± 0,9 (8,0)	9,6 ± 0,4 (4,2)	1,09 ± 0,05 (4,6)
NAC 16	11,0 ± 0,9 (8,2)	9,7 ± 0,8 (8,2)	7,6 ± 0,7 (9,2)	0,98 ± 0,07 (7,1)
NAC 17	12,8 ± 0,1 (0,8)	2,0 ± 0,2 (10,0)	15,8 ± 0,1 (0,6)	0,44 ± 0,03 (6,8)

(continuação)

Louças Cerâmicas Nacionais				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, mg g ⁻¹ (RSD, %)			
	K	Mg	Na	Ti
NAC 18	12,5 ± 0,1 (0,8)	0,40 ± 0,01 (2,5)	70,2 ± 1,3 (1,8)	0,097 ± 0,005 (5,2)
NAC 19	13,3 ± 0,2 (1,5)	11,7 ± 0,1 (0,8)	10,6 ± 0,1 (0,9)	1,31 ± 0,05 (3,8)
NAC 20	12,5 ± 0,2 (1,6)	10,8 ± 0,6 (5,6)	9,0 ± 0,1 (1,1)	1,25 ± 0,01 (0,8)
NAC 21	13,1 ± 1,4 (10,7)	10,1 ± 0,8 (7,9)	10,0 ± 1,1 (11,0)	1,16 ± 0,08 (6,9)
NAC 22	12,7 ± 0,9 (7,1)	11,0 ± 0,9 (8,2)	8,9 ± 1,0 (11,2)	1,36 ± 0,06 (4,4)
NAC 23	8,2 ± 0,1 (1,2)	13,7 ± 0,4 (2,9)	12,4 ± 0,1 (0,8)	3,6 ± 0,1 (2,8)
NAC 24	11,9 ± 0,7 (5,9)	9,2 ± 0,6 (6,5)	8,1 ± 0,6 (7,4)	1,4 ± 0,1 (7,1)
NAC 25	15,9 ± 0,1 (0,6)	2,1 ± 0,1 (4,8)	12,6 ± 0,1 (0,8)	0,497 ± 0,001 (0,2)
NAC 26	15,9 ± 0,1 (0,6)	2,4 ± 0,1 (4,2)	12,2 ± 0,6 (4,9)	0,53 ± 0,01 (1,9)
NAC 27	10,6 ± 0,2 (1,9)	13,4 ± 0,1 (0,7)	11,9 ± 0,3 (2,5)	3,2 ± 0,3 (9,4)
NAC 28	12,0 ± 0,1 (0,8)	14,0 ± 0,1 (0,7)	12,4 ± 0,1 (0,8)	3,24 ± 0,03 (0,9)
NAC 29	16,9 ± 0,1 (0,6)	11,0 ± 0,2 (1,8)	20,7 ± 0,1 (0,5)	0,60 ± 0,02 (3,3)
NAC 30	7,67 ± 0,03 (0,4)	13,8 ± 0,3 (2,2)	12,7 ± 0,2 (1,6)	3,75 ± 0,06 (1,6)
NAC 31	17,1 ± 0,2 (1,2)	10,9 ± 0,6 (5,5)	20,2 ± 0,1 (0,5)	0,47 ± 0,03 (6,4)
NAC 32	7,8 ± 0,1 (1,3)	1,57 ± 0,04 (2,5)	80,4 ± 8,9 (11,1)	0,114 ± 0,004 (3,5)
NAC 33	6,4 ± 0,1 (1,6)	1,5 ± 0,1 (6,7)	84,3 ± 1,0 (1,2)	0,12 ± 0,01 (8,3)
NAC 34	8,6 ± 0,2 (2,3)	2,42 ± 0,01 (0,4)	14,2 ± 0,1 (0,7)	0,460 ± 0,004 (0,9)

(continuação)

Louças Cerâmicas Nacionais				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, mg g ⁻¹ (RSD, %)			
	K	Mg	Na	Ti
NAC 35	9,8 ± 0,3 (3,1)	2,8 ± 0,2 (7,1)	15,1 ± 0,6 (4,0)	0,52 ± 0,03 (5,8)
NAC 36	12,2 ± 0,7 (5,7)	13,4 ± 1,0 (7,5)	9,5 ± 0,9 (9,5)	1,4 ± 0,1 (7,1)
NAC 37	7,6 ± 0,6 (7,9)	1,8 ± 0,1 (5,6)	94,9 ± 8,4 (8,8)	0,46 ± 0,04 (8,7)
NAC 38	10,3 ± 0,3 (2,9)	1,8 ± 0,1 (5,6)	106 ± 4 (3,8)	0,148 ± 0,004 (2,7)
NAC 39	9,8 ± 0,3 (3,1)	1,9 ± 0,1 (5,3)	97,1 ± 2,0 (2,1)	0,16 ± 0,01 (6,2)
NAC 40	7,8 ± 0,4 (5,1)	3,4 ± 0,3 (8,8)	14,4 ± 0,5 (3,5)	0,50 ± 0,04 (8,0)
NAC 41	9,2 ± 0,1 (1,1)	12,4 ± 0,1 (0,8)	10,1 ± 0,1 (1,0)	1,07 ± 0,01 (0,9)
NAC 42	11,8 ± 0,3 (2,5)	10,7 ± 0,2 (1,9)	7,27 ± 0,03 (0,4)	1,5 ± 0,1 (6,7)
NAC 43	15,8 ± 0,2 (1,3)	1,23 ± 0,02 (1,6)	15,7 ± 0,1 (0,6)	0,58 ± 0,02 (3,4)
NAC 44	18,1 ± 0,5 (2,3)	2,4 ± 0,1 (4,2)	13,4 ± 0,4 (3,0)	0,69 ± 0,03 (4,3)
NAC 45	17,0 ± 1,1 (6,5)	7,8 ± 0,3 (3,8)	19,7 ± 1,1 (5,6)	0,54 ± 0,01 (1,8)
NAC 46	16,4 ± 1,2 (7,3)	12,5 ± 0,4 (3,2)	17,3 ± 1,2 (6,9)	0,615 ± 0,004 (0,6)
NAC 47	4,4 ± 0,3 (6,8)	7,8 ± 0,7 (9,0)	3,5 ± 0,3 (8,6)	3,19 ± 0,05 (1,6)
NAC 48	4,81 ± 0,01(0,2)	4,6 ± 0,2 (4,3)	3,8 ± 0,1 (2,6)	0,59 ± 0,03 (5,1)
NAC 49	7,7 ± 0,6 (7,8)	1,57 ± 0,01 (0,6)	0,62 ± 0,05 (8,1)	0,34 ± 0,02 (5,9)
NAC 50	3,7 ± 0,3 (8,1)	4,4 ± 0,4 (9,1)	1,5 ± 0,1 (6,7)	1,41 ± 0,04 (2,8)

(continuação)

Louças Cerâmicas Importadas				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, mg g ⁻¹ (RSD, %)			
	K	Mg	Na	Ti
IMP 1	4,8 ± 0,5 (10,4)	2,62 ± 0,03 (1,1)	19,7 ± 0,9 (4,6)	1,78 ± 0,03 (1,7)
IMP 2	7,1 ± 0,6 (8,4)	139 ± 5 (3,6)	8,4 ± 0,7 (8,3)	0,43 ± 0,04 (9,3)
IMP 3	22,4 ± 1,6 (7,1)	29,7 ± 1,4 (4,7)	12,9 ± 1,0 (8,3)	0,99 ± 0,04 (4,0)
IMP 4	11,5 ± 0,9 (7,8)	3,6 ± 0,1 (2,8)	4,2 ± 0,4 (9,5)	2,9 ± 0,3 (10,3)
IMP 5	8,5 ± 0,1 (1,2)	31,1 ± 0,5 (1,6)	4,6 ± 0,1 (2,2)	3,4 ± 0,1 (2,9)
IMP 6	5,5 ± 0,4 (7,3)	3,4 ± 0,1 (2,9)	27,3 ± 1,8 (6,6)	1,44 ± 0,05 (3,5)
IMP 7	23,1 ± 1,1 (4,8)	16,4 ± 0,4 (2,4)	10,7 ± 0,2 (1,9)	3,1 ± 0,3 (9,7)
IMP 8	6,16 ± 0,03 (0,5)	116 ± 6 (5,2)	6,9 ± 0,1 (1,4)	0,41 ± 0,01 (2,4)
IMP 9	8,0 ± 0,4 (5,0)	118 ± 1 (0,8)	9,7 ± 0,8 (8,2)	0,24 ± 0,01 (4,2)
IMP 10	15,5 ± 0,7 (4,5)	3,3 ± 0,3 (9,1)	16,6 ± 1,4 (8,4)	0,25 ± 0,02 (8,0)
IMP 11	33,8 ± 0,1 (0,3)	2,4 ± 0,2 (8,3)	8,8 ± 0,1 (1,1)	0,59 ± 0,06 (10,2)
IMP 12	7,70 ± 0,03 (0,4)	109 ± 4 (3,7)	9,3 ± 0,1 (1,1)	0,31 ± 0,02 (6,4)
IMP 13	22,9 ± 1,5 (6,6)	2,7 ± 0,2 (7,4)	11,5 ± 1,0 (8,7)	0,48 ± 0,02 (4,2)
IMP 14	7,4 ± 0,7 (9,5)	1,8 ± 0,1 (5,6)	26,2 ± 2,3 (8,8)	0,54 ± 0,04 (7,4)
IMP 15	23,0 ± 2,0 (8,7)	2,1 ± 0,1 (4,8)	10,0 ± 0,8 (8,0)	0,23 ± 0,02 (8,7)
IMP 16	20,5 ± 0,5 (2,4)	1,9 ± 0,1 (5,3)	9,6 ± 0,4 (4,2)	0,230 ± 0,002 (0,9)
IMP 17	19,2 ± 0,2 (1,0)	2,62 ± 0,01 (0,4)	8,2 ± 0,2 (2,4)	0,22 ± 0,01 (4,5)

(continuação)

Louças Cerâmicas Importadas				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, mg g ⁻¹ (RSD, %)			
	K	Mg	Na	Ti
IMP 18	19,3 ± 0,5 (2,6)	16,3 ± 1,2 (7,4)	9,7 ± 0,5 (5,2)	1,02 ± 0,09 (8,8)
IMP 19	20,0 ± 0,1 (0,5)	1,74 ± 0,05 (2,9)	7,1 ± 0,1 (1,4)	0,12 ± 0,01 (8,3)
IMP 20	17,4 ± 0,1 (0,6)	1,8 ± 0,1 (5,6)	7,79 ± 0,04 (0,5)	0,228 ± 0,004(1,8)
IMP 21	16,8 ± 0,1 (0,6)	2,29 ± 0,01 (0,4)	6,0 ± 0,2 (3,3)	0,135 ± 0,001(0,7)
IMP 22	17,0 ± 0,1 (0,6)	0,96 ± 0,05 (5,2)	6,7 ± 0,1 (1,5)	0,32 ± 0,02 (6,2)
IMP 23	18,3 ± 1,2 (6,6)	0,29 ± 0,01 (3,4)	4,2 ± 0,3 (7,1)	0,38 ± 0,04 (10,5)
IMP 24	27,5 ± 0,6 (2,2)	1,16 ± 0,02 (1,7)	8,30 ± 0,01 (0,1)	0,38 ± 0,01 (2,6)
IMP 25	18,3 ± 1,3 (7,1)	2,03 ± 0,05 (2,5)	5,7 ± 0,1 (1,8)	0,28 ± 0,03 (10,7)
IMP 26	10,8 ± 0,1 (0,9)	2,4 ± 0,2 (8,3)	25,1 ± 0,6 (2,4)	1,01 ± 0,09 (8,9)
IMP 27	18,5 ± 0,3 (1,6)	1,87 ± 0,01 (0,5)	7,2 ± 0,5 (6,9)	0,28 ± 0,01 (3,6)
IMP 28	1,01 ± 0,01 (1,0)	122 ± 7 (5,7)	5,5 ± 0,4 (7,3)	0,31 ± 0,01 (3,2)
IMP 29	18,6 ± 0,2 (1,1)	2,4 ± 0,1 (4,2)	17,5 ± 0,2 (1,1)	0,52 ± 0,01 (1,9)
IMP 30	21,8 ± 1,1 (5,0)	2,2 ± 0,2 (9,1)	20,9 ± 0,4 (1,9)	1,16 ± 0,01 (0,9)
IMP 31	23,2 ± 1,3 (5,6)	2,3 ± 0,2 (8,7)	21,8 ± 2,1 (9,6)	1,13 ± 0,09 (8,0)
IMP 32	18,5 ± 1,6 (8,6)	3,09 ± 0,03 (1,0)	11,3 ± 1,2 (10,6)	1,3 ± 0,1 (7,7)
IMP 33	20,6 ± 0,1 (0,5)	2,72 ± 0,03 (1,1)	18,3 ± 0,2 (1,1)	1,12 ± 0,09 (8,0)
IMP 34	21,8 ± 0,4 (1,8)	2,5 ± 0,2 (8,0)	17,5 ± 0,6 (3,4)	0,99 ± 0,06 (6,1)

(continuação)

Louças Cerâmicas Importadas				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, mg g ⁻¹ (RSD, %)			
	K	Mg	Na	Ti
IMP 35	21,3 ± 0,2 (0,9)	1,4 ± 0,1 (7,1)	11,5 ± 0,1 (0,9)	0,88 ± 0,03 (3,4)
IMP 36	22,0 ± 0,1 (0,4)	1,42 ± 0,02 (1,4)	12,2 ± 0,2 (1,6)	0,871 ± 0,003 (0,3)
IMP 37	20,8 ± 0,1 (0,5)	1,4 ± 0,1 (7,1)	11,94 ± 0,03 (0,2)	0,93 ± 0,04 (4,3)
IMP 38	22,2 ± 1,6 (7,2)	16,4 ± 0,8 (4,9)	9,8 ± 0,7 (7,1)	0,88 ± 0,03 (3,4)
IMP 39	13,6 ± 0,1 (0,7)	3,5 ± 0,1 (2,9)	11,35 ± 0,02 (0,2)	0,58 ± 0,05 (8,6)
IMP 40	14,7 ± 0,1 (0,7)	5,0 ± 0,4 (8,0)	11,1 ± 0,1 (0,9)	0,47 ± 0,04 (8,5)
IMP 41	24,4 ± 1,8 (7,4)	2,5 ± 0,2 (8,0)	8,8 ± 0,9 (10,2)	0,39 ± 0,03 (7,7)
IMP 42	28,8 ± 1,6 (5,6)	2,7 ± 0,2 (7,4)	10,5 ± 1,1 (10,5)	0,53 ± 0,03 (5,7)
IMP 43	19,6 ± 1,8 (9,2)	2,5 ± 0,2 (8,0)	6,7 ± 0,4 (6,0)	0,63 ± 0,06 (9,5)
IMP 44	18,4 ± 0,9 (4,9)	2,1 ± 0,1 (4,8)	8,1 ± 0,8 (9,9)	0,183 ± 0,002 (1,1)
IMP 45	17,6 ± 0,8 (4,5)	1,9 ± 0,1 (5,3)	8,5 ± 0,5 (5,9)	0,13 ± 0,01 (7,7)
IMP 46	7,5 ± 0,4 (5,3)	2,6 ± 0,2 (7,7)	11,6 ± 0,1 (0,9)	0,18 ± 0,02 (11,1)
IMP 47	16,2 ± 1,4 (8,5)	2,49 ± 0,03 (1,2)	11,6 ± 0,9 (7,8)	0,17 ± 0,01 (5,9)
IMP 48	18,3 ± 1,0 (5,5)	2,3 ± 0,1 (4,3)	8,6 ± 0,5 (5,6)	0,17 ± 0,02 (11,8)
IMP 49	14,9 ± 0,8 (5,4)	4,1 ± 0,3 (7,3)	4,8 ± 0,4 (8,3)	4,7 ± 0,2 (4,2)
IMP 50	5,7 ± 0,4 (7,0)	2,42 ± 0,03 (1,2)	2,3 ± 0,1 (4,3)	2,13 ± 0,07 (3,3)
IMP 51	2,5 ± 0,1 (4,0)	3,44 ± 0,01 (0,3)	2,3 ± 0,2 (8,7)	1,16 ± 0,01 (0,9)

(continuação)

Louças Cerâmicas Nacionais					
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)				
	Cd	Co	Cr	Cu	Li
NAC 1	21,7 \pm 0,1 (0,5)	<LD	< LD	< LD	47,1 \pm 0,1 (0,2)
NAC 2	< LD	16,0 \pm 0,9 (5,6)	< LD	23,8 \pm 0,4 (1,7)	54,9 \pm 6,4 (11,6)
NAC 3	< LD	411 \pm 7 (1,7)	93,0 \pm 4,7 (5,0)	15,8 \pm 0,2 (1,3)	51,4 \pm 5,0 (9,7)
NAC 4	75,9 \pm 0,2 (0,3)	204 \pm 5 (2,4)	95,8 \pm 5,4 (5,6)	16,0 \pm 0,1 (0,6)	24,0 \pm 0,1 (0,4)
NAC 5	< LD	202 \pm 4 (2,0)	141 \pm 1 (0,7)	7,91 \pm 0,04 (0,5)	23,7 \pm 0,1 (0,4)
NAC 6	43,8 \pm 0,1 (0,2)	472 \pm 14 (3,0)	67,4 \pm 5,2 (7,7)	7,94 \pm 0,04 (0,5)	15,9 \pm 0,1 (0,6)
NAC 7	172 \pm 6 (3,5)	205 \pm 11 (5,4)	41,47 \pm 0,04 (0,1)	7,87 \pm 0,01 (0,1)	31,5 \pm 0,1 (0,3)
NAC 8	< LD	385 \pm 6 (1,6)	1212 \pm 28 (2,3)	47,6 \pm 0,1 (0,2)	31,7 \pm 0,1 (0,3)
NAC 9	< LD	911 \pm 3 (0,3)	57,3 \pm 0,1 (0,2)	7,89 \pm 0,02 (0,2)	23,7 \pm 0,1 (0,4)
NAC 10	< LD	254 \pm 9 (3,5)	49,8 \pm 0,3 (0,6)	8,0 \pm 0,1 (1,2)	63,6 \pm 0,5 (0,8)
NAC 11	< LD	300 \pm 2 (0,7)	65,3 \pm 0,3 (0,5)	15,8 \pm 0,1 (0,6)	31,6 \pm 0,2 (0,6)
NAC 12	< LD	186 \pm 5 (2,7)	87,3 \pm 5,4 (6,2)	7,92 \pm 0,02 (0,2)	15,8 \pm 0,1 (0,6)
NAC 13	< LD	139 \pm 5 (3,6)	47,8 \pm 0,3 (0,6)	7,97 \pm 0,04 (0,5)	47,8 \pm 0,3 (0,6)
NAC 14	7,9 \pm 0,1 (1,3)	202 \pm 3 (1,5)	23,7 \pm 0,3 (1,3)	15,8 \pm 0,2 (1,1)	31,6 \pm 0,4 (1,3)
NAC 15	< LD	463 \pm 10 (2,2)	471 \pm 32 (6,8)	39,9 \pm 0,1 (0,2)	31,9 \pm 0,1 (0,3)
NAC 16	135 \pm 9 (6,7)	194 \pm 14 (7,2)	15,8 \pm 0,2 (1,3)	7,9 \pm 0,1 (1,3)	31,7 \pm 0,4 (1,3)
NAC 17	< LD	98,2 \pm 4,7 (4,8)	15,7 \pm 0,1 (0,6)	7,9 \pm 0,1 (1,3)	58,9 \pm 5,1 (8,7)

(continuação)

Louças Cerâmicas Nacionais					
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)				
	Cd	Co	Cr	Cu	Li
NAC 18	< LD	23,3 \pm 0,1 (0,4)	<LD	7,77 \pm 0,02 (0,3)	7,77 \pm 0,02 (0,3)
NAC 19	< LD	171 \pm 1 (0,6)	15,6 \pm 0,1 (0,6)	15,6 \pm 0,1(0,6)	31,1 \pm 0,2 (0,6)
NAC 20	< LD	902 \pm 18 (2,0)	15,7 \pm 0,3 (1,9)	23,5 \pm 0,4 (1,7)	31,4 \pm 0,5 (1,6)
NAC 21	< LD	865 \pm 26 (3,0)	15,6 \pm 0,1 (0,6)	23,4 \pm 0,2 (0,8)	31,2 \pm 0,2 (0,6)
NAC 22	< LD	182 \pm 8 (4,4)	15,8 \pm 0,3 (1,9)	23,7 \pm 0,4 (1,7)	31,6 \pm 0,5 (1,6)
NAC 23	71,6 \pm 0,2 (0,3)	286 \pm 10 (3,5)	87,5 \pm 0,2 (0,2)	23,9 \pm 0,1 (0,4)	39,8 \pm 0,1 (0,2)
NAC 24	< LD	170 \pm 5 (2,9)	15,8 \pm 0,1 (0,6)	15,8 \pm 0,1 (0,6)	31,6 \pm 0,2 (0,6)
NAC 25	< LD	127 \pm 2 (1,6)	15,9 \pm 0,2 (1,3)	15,9 \pm 0,2 (1,3)	71,6 \pm 1,0 (1,4)
NAC 26	< LD	198 \pm 1 (0,5)	15,6 \pm 0,4 (2,6)	15,6 \pm 0,4 (2,6)	50,5 \pm 4,1 (8,1)
NAC 27	23,7 \pm 0,3 (1,3)	253 \pm 8 (3,2)	59,3 \pm 4,9 (8,3)	15,8 \pm 0,2 (1,3)	31,6 \pm 0,4 (1,3)
NAC 28	< LD	276 \pm 2 (0,7)	47,2 \pm 0,3 (0,6)	15,8 \pm 0,1 (0,6)	31,5 \pm 0,2 (0,6)
NAC 29	< LD	189 \pm 11 (5,8)	15,8 \pm 0,1 (0,6)	23,7 \pm 0,1 (0,4)	47,3 \pm 0,1 (0,2)
NAC 30	< LD	265 \pm 10 (3,8)	54,6 \pm 0,2 (0,4)	23,4 \pm 0,1 (0,4)	39,0 \pm 0,1 (0,3)
NAC 31	< LD	309 \pm 5 (1,6)	66,5 \pm 5,4 (8,1)	23,5 \pm 0,1 (0,4)	54,8 \pm 0,2 (0,4)
NAC 32	< LD	23,6 \pm 0,4 (1,7)	<LD	7,9 \pm 0,1 (1,3)	7,9 \pm 0,1 (1,3)
NAC 33	< LD	<LD	<LD	7,9 \pm 0,1 (1,3)	7,9 \pm 0,1 (1,3)
NAC 34	< LD	110 \pm 1 (0,9)	15,7 \pm 0,1 (0,6)	15,7 \pm 0,1 (0,6)	39,3 \pm 0,1 (0,2)

(continuação)

Louças Cerâmicas Nacionais					
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)				
	Cd	Co	Cr	Cu	Li
NAC 35	< LD	$93,0 \pm 1,5$ (1,6)	$15,5 \pm 0,3$ (1,9)	$15,5 \pm 0,3$ (1,9)	$62,0 \pm 1,0$ (1,6)
NAC 36	$7,84 \pm 0,01$ (0,1)	200 ± 17 (8,5)	$15,7 \pm 0,1$ (0,6)	$15,7 \pm 0,1$ (0,6)	$39,2 \pm 0,1$ (0,3)
NAC 37	< LD	127 ± 1 (0,8)	$15,4 \pm 0,6$ (3,9)	$23,1 \pm 0,9$ (3,9)	$7,7 \pm 0,3$ (3,9)
NAC 38	< LD	$22,8 \pm 0,2$ (0,9)	$60,8 \pm 0,6$ (1,0)	$45,6 \pm 0,5$ (1,1)	$7,6 \pm 0,1$ (1,3)
NAC 39	< LD	$31,2 \pm 0,4$ (1,3)	$7,8 \pm 0,1$ (1,3)	$7,8 \pm 0,1$ (1,3)	$7,8 \pm 0,1$ (1,3)
NAC 40	< LD	$76,3 \pm 5,7$ (7,5)	$8,02 \pm 0,01$ (0,1)	$8,03 \pm 0,01$ (0,1)	$32,1 \pm 0,1$ (0,3)
NAC 41	< LD	1004 ± 73 (7,3)	$23,8 \pm 0,3$ (1,3)	<LD	$31,7 \pm 0,4$ (1,3)
NAC 42	< LD	183 ± 8 (4,4)	$23,9 \pm 0,5$ (2,1)	$15,9 \pm 0,3$ (1,9)	$31,8 \pm 0,6$ (1,9)
NAC 43	< LD	329 ± 10 (3,0)	811 ± 64 (7,9)	$76,3 \pm 5,2$ (6,8)	$84,3 \pm 5,2$ (6,2)
NAC 44	< LD	$87,9 \pm 4,2$ (4,8)	$7,6 \pm 0,1$ (1,3)	$15,3 \pm 0,2$ (1,3)	$72,6 \pm 4,4$ (6,1)
NAC 45	< LD	213 ± 1 (0,5)	$59,2 \pm 5,4$ (9,1)	$15,8 \pm 0,1$ (0,6)	$47,3 \pm 0,1$ (0,2)
NAC 46	< LD	317 ± 21 (6,6)	460 ± 26 (5,6)	$61,9 \pm 0,2$ (0,3)	$73,5 \pm 5,3$ (7,2)
NAC 47	$15,7 \pm 0,1$ (0,6)	271 ± 14 (5,2)	$62,9 \pm 0,5$ (0,8)	$15,7 \pm 0,1$ (0,6)	$39,3 \pm 0,3$ (0,8)
NAC 48	< LD	191 ± 5 (2,6)	$15,3 \pm 0,4$ (2,6)	$15,3 \pm 0,4$ (2,6)	103 ± 3 (2,9)
NAC 49	< LD	103 ± 1 (1,0)	$15,8 \pm 0,2$ (1,3)	$31,6 \pm 0,4$ (1,3)	$55,3 \pm 0,6$ (1,1)
NAC 50	$73,3 \pm 2,7$ (3,7)	158 ± 1 (0,6)	$15,5 \pm 0,6$ (3,9)	$15,5 \pm 0,6$ (3,9)	$38,6 \pm 1,5$ (3,9)

(continuação)

Louças Cerâmicas Importadas					
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)				
	Cd	Co	Cr	Cu	Li
IMP 1	< LD	<LD	$6,1 \pm 0,2$ (3,3)	$18,7 \pm 0,3$ (1,6)	102 ± 2 (2,0)
IMP 2	160 ± 1 (0,6)	<LD	$23,6 \pm 0,5$ (2,1)	$31,6 \pm 0,1$ (0,3)	213 ± 11 (5,2)
IMP 3	< LD	169 ± 6 (3,6)	$42,5 \pm 5,8$ (13,6)	$58,9 \pm 5,7$ (9,7)	$55,0 \pm 0,2$ (0,4)
IMP 4	< LD	$80,0 \pm 4,3$ (5,4)	$39,4 \pm 1,2$ (3,0)	$19,7 \pm 0,4$ (2,0)	880 ± 24 (2,7)
IMP 5	< LD	397 ± 8 (2,0)	163 ± 4 (2,4)	$31,3 \pm 0,3$ (1,0)	$47,2 \pm 0,4$ (0,8)
IMP 6	< LD	$77,7 \pm 0,1$ (0,1)	$35,5 \pm 0,1$ (0,3)	$31,1 \pm 0,1$ (0,3)	$70,0 \pm 0,1$ (0,1)
IMP 7	< LD	112 ± 1 (0,9)	178 ± 5 (2,8)	$16,0 \pm 0,1$ (0,6)	$24,0 \pm 0,1$ (0,4)
IMP 8	$55,0 \pm 0,8$ (1,4)	122 ± 4 (3,3)	$68,9 \pm 4,7$ (6,8)	$39,3 \pm 0,6$ (1,5)	255 ± 13 (5,1)
IMP 9	< LD	102 ± 1 (1,0)	$49,4 \pm 0,1$ (0,2)	$47,2 \pm 0,1$ (0,2)	220 ± 1 (0,4)
IMP 10	< LD	169 ± 3 (1,8)	$41,5 \pm 0,5$ (1,2)	$15,7 \pm 0,3$ (1,9)	$94,5 \pm 1,6$ (1,7)
IMP 11	< LD	150 ± 11 (7,3)	$31,5 \pm 0,1$ (0,3)	$15,7 \pm 0,1$ (0,6)	$31,5 \pm 0,1$ (0,3)
IMP 12	< LD	239 ± 16 (6,7)	$88,3 \pm 0,2$ (0,2)	$39,1 \pm 0,1$ (0,3)	239 ± 16 (6,7)
IMP 13	< LD	163 ± 1 (0,6)	$31,1 \pm 0,1$ (0,3)	$23,3 \pm 0,1$ (0,4)	$38,8 \pm 0,1$ (0,3)
IMP 14	$52,6 \pm 0,9$ (1,7)	106 ± 4 (3,8)	$37,0 \pm 0,6$ (1,6)	$47,0 \pm 0,6$ (1,3)	106 ± 4 (3,8)
IMP 15	$74,5 \pm 4,7$ (6,3)	169 ± 15 (8,9)	$47,1 \pm 0,5$ (1,1)	$39,2 \pm 0,4$ (1,0)	263 ± 20 (7,6)
IMP 16	< LD	111 ± 10 (9,0)	$31,7 \pm 0,3$ (0,9)	$55,4 \pm 0,5$ (0,9)	226 ± 15 (6,6)
IMP 17	< LD	142 ± 2 (1,4)	$39,4 \pm 0,6$ (1,5)	$47,3 \pm 0,7$ (1,5)	237 ± 3 (1,3)

(continuação)

Louças Cerâmicas Importadas					
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)				
	Cd	Co	Cr	Cu	Li
IMP 18	< LD	146 ± 3 (2,0)	646 ± 30 (4,6)	15,8 ± 0,3 (1,9)	23,7 ± 0,5 (2,1)
IMP 19	< LD	152 ± 5 (3,3)	46,9 ± 0,3 (0,6)	31,2 ± 0,2 (0,6)	54,7 ± 0,3 (0,5)
IMP 20	47,3 ± 0,8 (1,7)	169 ± 14 (8,3)	72,6 ± 4,2 (5,8)	31,5 ± 0,5 (1,6)	220 ± 4 (1,8)
IMP 21	< LD	119 ± 11 (9,2)	23,8 ± 0,1 (0,4)	7,94 ± 0,04 (0,5)	536 ± 25 (4,7)
IMP 22	61,2 ± 5,0 (8,2)	193 ± 15 (7,8)	31,5 ± 0,4 (1,3)	15,8 ± 0,2 (1,3)	63,0 ± 0,7 (1,1)
IMP 23	< LD	106 ± 5 (4,7)	31,4 ± 0,2 (0,6)	15,7 ± 0,1 (0,6)	31,4 ± 0,2 (0,6)
IMP 24	< LD	475 ± 21 (4,4)	455 ± 9 (2,0)	16,0 ± 0,1 (0,6)	31,9 ± 0,3 (0,9)
IMP 25	< LD	124 ± 5 (4,0)	23,9 ± 0,1 (0,6)	23,9 ± 0,1 (0,4)	95,6 ± 0,5 (0,5)
IMP 26	< LD	179 ± 16 (8,9)	115 ± 5 (4,3)	15,9 ± 0,1 (0,6)	291 ± 15 (5,2)
IMP 27	< LD	102 ± 1 (1,0)	31,5 ± 0,2 (0,6)	15,8 ± 0,1 (0,6)	39,4 ± 0,2 (0,5)
IMP 28	< LD	117 ± 1 (0,8)	144 ± 1 (0,7)	58,7 ± 5,0 (8,5)	110 ± 1 (0,9)
IMP 29	< LD	134 ± 9 (6,7)	64,9 ± 4,5 (6,9)	23,7 ± 0,3 (1,3)	67,0 ± 4,6 (6,9)
IMP 30	< LD	139 ± 5 (3,6)	39,8 ± 0,1 (0,2)	15,9 ± 0,1 (0,6)	79,5 ± 0,2 (0,2)
IMP 31	< LD	149 ± 10 (6,7)	37,2 ± 0,4 (1,1)	23,6 ± 0,2 (0,8)	82,5 ± 4,9 (5,9)
IMP 32	< LD	171 ± 15 (8,8)	37,6 ± 0,5 (1,3)	23,8 ± 0,3 (1,3)	91,2 ± 4,6 (5,0)
IMP 33	< LD	131 ± 4 (3,0)	39,8 ± 0,3 (0,8)	15,8 ± 0,1 (0,6)	83,5 ± 4,9 (5,9)
IMP 34	< LD	198 ± 11 (5,6)	49,4 ± 5,4 (10,9)	15,8 ± 0,1 (0,6)	87,1 ± 0,2 (0,2)

(continuação)

Louças Cerâmicas Importadas					
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)				
	Cd	Co	Cr	Cu	Li
IMP 35	< LD	107 ± 5 (4,7)	$43,4 \pm 0,5$ (1,2)	$15,8 \pm 0,1$ (0,6)	$91,1 \pm 4,8$ (5,3)
IMP 36	$47,7 \pm 0,1$ (0,2)	155 ± 5 (3,2)	$59,8 \pm 0,1$ (0,2)	$15,9 \pm 0,1$ (0,6)	$75,5 \pm 5,4$ (7,2)
IMP 37	$18,7 \pm 0,1$ (0,5)	154 ± 5 (3,2)	$69,4 \pm 0,1$ (0,1)	$15,8 \pm 0,1$ (0,6)	$74,9 \pm 5,4$ (7,2)
IMP 38	< LD	$82,5 \pm 4,9$ (5,9)	119 ± 5 (4,2)	$7,9 \pm 0,1$ (1,3)	$31,4 \pm 0,3$ (1,0)
IMP 39	< LD	130 ± 5 (3,8)	$39,4 \pm 0,1$ (0,2)	$23,7 \pm 0,1$ (0,4)	$39,4 \pm 0,1$ (0,2)
IMP 40	< LD	126 ± 10 (7,9)	$39,5 \pm 0,2$ (0,5)	$23,7 \pm 0,1$ (0,4)	$39,5 \pm 0,2$ (0,5)
IMP 41	< LD	168 ± 11 (6,5)	$31,9 \pm 0,1$ (0,3)	$16,0 \pm 0,1$ (0,6)	$75,8 \pm 5,4$ (7,1)
IMP 42	< LD	154 ± 11 (7,1)	$39,5 \pm 0,8$ (2,0)	$15,8 \pm 0,3$ (1,9)	$67,0 \pm 4,3$ (6,4)
IMP 43	< LD	$99,8 \pm 5,4$ (5,4)	$39,9 \pm 0,1$ (0,2)	$7,98 \pm 0,02$ (0,2)	$39,9 \pm 0,1$ (0,2)
IMP 44	$4,9 \pm 0,1$ (2,0)	$99,2 \pm 4,5$ (4,5)	$69,7 \pm 0,4$ (0,6)	$7,9 \pm 0,1$ (1,3)	$51,6 \pm 5,0$ (9,7)
IMP 45	< LD	$85,9 \pm 1,0$ (1,2)	$43,4 \pm 0,3$ (0,7)	$7,8 \pm 0,1$ (1,3)	$54,7 \pm 0,6$ (1,1)
IMP 46	< LD	$97,8 \pm 5,3$ (5,4)	$41,3 \pm 0,1$ (0,2)	$7,83 \pm 0,02$ (0,3)	137 ± 5 (3,6)
IMP 47	< LD	$94,4 \pm 0,1$ (0,1)	$37,2 \pm 0,1$ (0,3)	$7,87 \pm 0,01$ (0,1)	$47,2 \pm 0,1$ (0,2)
IMP 48	$51,9 \pm 0,1$ (0,2)	188 ± 16 (8,5)	$57,9 \pm 0,1$ (0,2)	$23,9 \pm 0,1$ (0,4)	248 ± 22 (8,9)
IMP 49	< LD	242 ± 5 (2,1)	153 ± 5 (3,3)	456 ± 7 (1,5)	$91,1 \pm 5,3$ (5,8)
IMP 50	< LD	109 ± 7 (6,4)	$62,4 \pm 2,2$ (3,5)	$7,8 \pm 0,3$ (3,8)	101 ± 4 (4,0)
IMP 51	< LD	191 ± 9 (4,7)	131 ± 4 (3,1)	$8,0 \pm 0,1$ (1,2)	$99,4 \pm 4,2$ (4,2)

(continuação)

Louças Cerâmicas Nacionais				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)			
	Mn	Ni	Pb	Zn
NAC 1	259 \pm 16 (6,2)	<LD	305 \pm 16 (5,2)	50,9 \pm 5,4 (10,6)
NAC 2	220 \pm 8 (3,6)	< LD	107 \pm 2 (1,9)	121 \pm 4 (3,3)
NAC 3	98,8 \pm 4,5 (4,6)	15,8 \pm 0,2 (1,3)	5434 \pm 140 (2,6)	4205 \pm 132 (3,1)
NAC 4	108 \pm 5 (4,6)	31,9 \pm 0,1 (0,3)	276 \pm 5 (1,8)	192 \pm 1 (0,5)
NAC 5	111 \pm 1 (0,9)	31,6 \pm 0,2 (0,6)	365 \pm 10 (2,7)	190 \pm 10 (5,3)
NAC 6	99,2 \pm 5,1 (5,1)	23,8 \pm 0,1 (0,4)	804 \pm 30 (3,7)	1286 \pm 7 (0,5)
NAC 7	98,4 \pm 5,6 (5,7)	15,8 \pm 0,1 (0,6)	199 \pm 6 (3,0)	153 \pm 6 (3,9)
NAC 8	750 \pm 6 (0,8)	528 \pm 6 (1,1)	382 \pm 6 (1,6)	2012 \pm 6 (0,3)
NAC 9	94,7 \pm 0,3 (0,3)	7,89 \pm 0,02 (0,2)	334 \pm 5 (1,5)	998 \pm 25 (2,5)
NAC 10	628 \pm 17 (2,7)	15,9 \pm 0,1 (0,6)	154 \pm 5 (3,2)	<LD
NAC 11	103 \pm 1 (1,0)	23,7 \pm 0,3 (1,3)	256 \pm 4 (1,6)	63,2 \pm 0,4 (0,6)
NAC 12	83,2 \pm 5,4 (6,5)	23,8 \pm 0,1 (0,4)	4568 \pm 46 (1,0)	1275 \pm 19 (1,5)
NAC 13	434 \pm 14 (3,2)	23,9 \pm 0,1 (0,4)	193 \pm 5 (2,6)	<LD
NAC 14	87,0 \pm 1,0 (1,1)	<LD	881 \pm 24 (2,7)	3537 \pm 56 (1,6)
NAC 15	810 \pm 15 (1,8)	559 \pm 2 (0,4)	1142 \pm 14 (1,2)	2208 \pm 45 (2,0)
NAC 16	99,0 \pm 4,2 (4,2)	<LD	1077 \pm 69 (6,4)	1587 \pm 107 (6,7)
NAC 17	530 \pm 1 (0,2)	7,9 \pm 0,1 (1,3)	78,6 \pm 5,0 (6,4)	<LD

(continuação)

Louças Cerâmicas Nacionais				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)			
	Mn	Ni	Pb	Zn
NAC 18	7,77 \pm 0,02 (0,3)	<LD	27,2 \pm 0,1(0,4)	<LD
NAC 19	121 \pm 5 (4,1)	<LD	416 \pm 9 (2,2)	373 \pm 9 (2,4)
NAC 20	145 \pm 3 (2,1)	15,7 \pm 0,3 (1,9)	616 \pm 10 (1,6)	196 \pm 8 (4,1)
NAC 21	144 \pm 4 (2,8)	15,6 \pm 0,1 (0,6)	581 \pm 17 (2,9)	183 \pm 15 (8,2)
NAC 22	134 \pm 9 (6,7)	<LD	359 \pm 16 (4,5)	134 \pm 2 (1,5)
NAC 23	123 \pm 5 (4,1)	<LD	2660 \pm 8 (0,3)	1996 \pm 39 (2,0)
NAC 24	103 \pm 1 (1,0)	<LD	925 \pm 1 (0,1)	1427 \pm 69 (4,8)
NAC 25	553 \pm 2 (0,4)	<LD	79,5 \pm 4,5 (5,7)	<LD
NAC 26	693 \pm 8 (1,2)	7,8 \pm 0,2 (2,6)	89,5 \pm 2,5 (2,8)	<LD
NAC 27	119 \pm 1 (0,8)	<LD	1498 \pm 50 (3,3)	1869 \pm 63 (3,4)
NAC 28	138 \pm 5 (3,6)	<LD	1323 \pm 9 (0,7)	1807 \pm 29 (1,6)
NAC 29	126 \pm 1 (0,8)	7,89 \pm 0,02 (0,2)	588 \pm 43 (7,3)	1065 \pm 30 (2,8)
NAC 30	144 \pm 5 (3,5)	<LD	1692 \pm 34 (2,0)	2253 \pm 82 (3,6)
NAC 31	262 \pm 5 (1,9)	31,3 \pm 0,8 (2,5)	247 \pm 10 (4,0)	501 \pm 1 (0,2)
NAC 32	7,8 \pm 0,1 (1,3)	<LD	35,4 \pm 0,6 (1,7)	<LD
NAC 33	7,9 \pm 0,1 (1,3)	<LD	43,7 \pm 0,7 (1,6)	<LD
NAC 34	204 \pm 1 (0,5)	7,86 \pm 0,02(0,2)	74,7 \pm 0,2 (0,3)	<LD

(continuação)

Louças Cerâmicas Nacionais				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)			
	Mn	Ni	Pb	Zn
NAC 35	546 \pm 4 (0,7)	<LD	85,2 \pm 4,1 (4,8)	<LD
NAC 36	133 \pm 11 (8,3)	<LD	623 \pm 56 (9,0)	725 \pm 50 (6,9)
NAC 37	7,7 \pm 0,3 (3,9)	<LD	46,1 \pm 3,7 (8,0)	557 \pm 49 (8,8)
NAC 38	7,6 \pm 0,1 (1,3)	<LD	34,4 \pm 0,4 (1,2)	57,0 \pm 4,8 (8,4)
NAC 39	15,6 \pm 0,2 (1,3)	LD	35,2 \pm 0,4 (1,1)	<LD
NAC 40	209 \pm 1 (0,5)	8,03 \pm 0,01 (0,1)	52,2 \pm 0,1 (0,2)	<LD
NAC 41	119 \pm 10 (8,4)	<LD	258 \pm 20 (7,8)	1801 \pm 114 (6,3)
NAC 42	107 \pm 4 (3,7)	<LD	234 \pm 18 (7,7)	2618 \pm 201 (7,7)
NAC 43	1429 \pm 117 (8,2)	835 \pm 18 (2,2)	285 \pm 2 (0,7)	2919 \pm 228 (7,8)
NAC 44	444 \pm 6 (1,4)	<LD	95,6 \pm 1,3 (1,4)	80,3 \pm 4,3 (5,4)
NAC 45	134 \pm 11 (8,2)	15,8 \pm 0,1 (0,6)	781 \pm 70 (9,0)	2193 \pm 16 (0,7)
NAC 46	909 \pm 14 (1,5)	677 \pm 4 (0,6)	244 \pm 1 (0,4)	2031 \pm 153 (7,5)
NAC 47	141 \pm 1 (0,7)	3249 \pm 45 (1,4)	570 \pm 29 (5,1)	982 \pm 25 (2,5)
NAC 48	126 \pm 2 (1,6)	653 \pm 33 (5,0)	1526 \pm 28 (1,8)	1479 \pm 99 (6,7)
NAC 49	67,2 \pm 4,8 (7,1)	415 \pm 35 (8,4)	71,1 \pm 4,8 (6,8)	<LD
NAC 50	112 \pm 1 (0,9)	1476 \pm 46 (3,1)	4214 \pm 96 (2,3)	5555 \pm 33 (0,6)

(continuação)

Louças Cerâmicas Importadas				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)			
	Mn	Ni	Pb	Zn
IMP 1	102 \pm 2 (2,0)	7,9 \pm 0,1 (1,3)	89,0 \pm 1,2 (1,3)	436 \pm 25 (5,7)
IMP 2	241 \pm 16 (6,6)	7,89 \pm 0,02(0,2)	977 \pm 54 (5,5)	2469 \pm 116 (4,7)
IMP 3	503 \pm 12 (2,4)	15,7 \pm 0,1 (0,6)	958 \pm 2 (0,2)	526 \pm 5 (0,9)
IMP 4	< LD	< LD	63,5 \pm 4,9 (7,7)	992 \pm 45 (4,5)
IMP 5	529 \pm 10 (1,9)	298 \pm 2 (0,7)	105 \pm 4 (3,8)	284 \pm 8 (2,8)
IMP 6	175 \pm 6 (3,4)	23,3 \pm 0,1 (0,4)	46,1 \pm 0,1 (0,2)	2432 \pm 38 (1,6)
IMP 7	443 \pm 38 (8,6)	24,0 \pm 0,1 (0,4)	3835 \pm 174 (4,5)	23,9 \pm 0,1 (0,4)
IMP 8	346 \pm 17 (4,9)	7,9 \pm 0,1 (1,3)	3689 \pm 15 (0,4)	479 \pm 4 (0,8)
IMP 9	338 \pm 1 (0,3)	7,87 \pm 0,01 (0,1)	1713 \pm 22 (1,3)	2402 \pm 44 (1,8)
IMP 10	138 \pm 3 (2,2)	7,9 \pm 0,1 (1,3)	4636 \pm 167 (3,6)	1469 \pm 86 (5,8)
IMP 11	342 \pm 17 (5,0)	7,87 \pm 0,01 (0,1)	376 \pm 17 (4,5)	<LD
IMP 12	384 \pm 10 (2,6)	7,83 \pm 0,02 (0,3)	2315 \pm 2 (0,1)	485 \pm 12 (2,5)
IMP 13	629 \pm 2 (0,3)	7,77 \pm 0,02 (0,3)	263 \pm 5 (1,9)	31,1 \pm 0,1 (0,3)
IMP 14	137 \pm 4 (2,9)	39,1 \pm 0,5 (1,3)	960 \pm 82 (8,5)	2458 \pm 56 (2,3)
IMP 15	631 \pm 54 (8,6)	31,4 \pm 0,4 (1,3)	1497 \pm 133 (8,9)	43,1 \pm 5,1 (11,8)
IMP 16	542 \pm 46 (8,5)	23,8 \pm 0,2 (0,8)	784 \pm 66 (8,4)	<LD
IMP 17	560 \pm 3 (0,5)	31,6 \pm 0,4 (1,3)	1065 \pm 9 (0,8)	35,5 \pm 5,1 (14,4)

(continuação)

Louças Cerâmicas Importadas				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)			
	Mn	Ni	Pb	Zn
IMP 18	446 ± 30 (6,7)	39,5 ± 0,8 (2,0)	3298 ± 3 (0,1)	98,6 ± 3,6 (3,6)
IMP 19	816 ± 12 (1,5)	15,6 ± 0,1 (0,6)	883 ± 23 (2,6)	46,9 ± 2,6 (5,5)
IMP 20	810 ± 64 (7,9)	31,5 ± 0,5 (1,6)	716 ± 14 (2,0)	23,6 ± 0,4 (1,7)
IMP 21	508 ± 31 (6,1)	<LD	2289 ± 79 (3,4)	<LD
IMP 22	421 ± 23 (5,5)	7,9 ± 0,1 (1,3)	568 ± 26 (4,6)	<LD
IMP 23	486 ± 31 (6,4)	<LD	229 ± 10 (4,4)	819 ± 34 (4,2)
IMP 24	499 ± 1 (0,2)	99,8 ± 4,8 (4,8)	136 ± 4 (2,9)	164 ± 4 (2,4)
IMP 25	693 ± 4 (0,6)	7,97 ± 0,04 (0,5)	1065 ± 4 (0,4)	<LD
IMP 26	486 ± 42 (8,6)	<LD	95,6 ± 5,1 (5,3)	2008 ± 180 (9,0)
IMP 27	457 ± 9 (2,0)	7,87 ± 0,04 (0,5)	401 ± 1 (0,2)	<LD
IMP 28	62,6 ± 0,5 (0,8)	23,5 ± 0,2 (0,8)	1802 ± 71 (3,9)	1256 ± 62 (4,9)
IMP 29	371 ± 6 (1,6)	23,7 ± 0,3 (1,3)	285 ± 9 (3,2)	<LD
IMP 30	290 ± 16 (5,5)	<LD	231 ± 11 (4,8)	883 ± 65 (7,4)
IMP 31	314 ± 20 (6,4)	<LD	265 ± 4 (1,5)	1198 ± 5 (0,4)
IMP 32	357 ± 30 (8,4)	<LD	210 ± 20 (9,5)	833 ± 69 (8,3)
IMP 33	286 ± 9 (3,1)	<LD	175 ± 10 (5,7)	934 ± 14 (1,5)
IMP 34	277 ± 1 (0,4)	<LD	192 ± 11 (5,7)	1208 ± 76 (6,3)

(continuação)

Louças Cerâmicas Importadas				
Amostras	Concentração, $\bar{x} \pm sd$, $\mu\text{g g}^{-1}$ (RSD, %)			
	Mn	Ni	Pb	Zn
IMP 35	293 \pm 2 (0,7)	<LD	190 \pm 1 (0,5)	1122 \pm 36 (3,2)
IMP 36	262 \pm 1 (0,4)	<LD	197 \pm 11 (5,6)	1260 \pm 114 (9,0)
IMP 37	276 \pm 10 (3,6)	<LD	164 \pm 11 (6,7)	836 \pm 9 (1,1)
IMP 38	641 \pm 1 (0,2)	<LD	206 \pm 25 (12,1)	<LD
IMP 39	450 \pm 10 (2,2)	7,89 \pm 0,02 (0,2)	440 \pm 10 (2,3)	<LD
IMP 40	407 \pm 26 (6,4)	7,91 \pm 0,04 (0,65)	236 \pm 32 (13,6)	<LD
IMP 41	367 \pm 1 (0,3)	<LD	1336 \pm 158 (11,8)	1353 \pm 2 (0,1)
IMP 42	331 \pm 27 (8,2)	<LD	1057 \pm 137 (13,0)	1325 \pm 52 (3,9)
IMP 43	427 \pm 38 (8,9)	7,98 \pm 0,02 (0,2)	156 \pm 11 (7,0)	<LD
IMP 44	202 \pm 3 (1,5)	15,9 \pm 0,2 (1,3)	463 \pm 26 (5,6)	<LD
IMP 45	414 \pm 5 (1,2)	7,8 \pm 0,1 (1,3)	284 \pm 2 (0,7)	<LD
IMP 46	215 \pm 5 (2,3)	7,83 \pm 0,02 (0,3)	74,4 \pm 0,2 (0,3)	587 \pm 43 (7,3)
IMP 47	204 \pm 1 (0,5)	15,8 \pm 0,1 (0,6)	90,5 \pm 0,1 (0,1)	<LD
IMP 48	1050 \pm 82 (7,8)	71,9 \pm 0,2 (0,3)	415 \pm 5 (1,2)	<LD
IMP 49	321 \pm 16 (5,0)	31,7 \pm 0,1 (0,3)	1959 \pm 18 (0,9)	1612 \pm 91 (5,6)
IMP 50	78,0 \pm 2,8 (3,6)	2190 \pm 65 (3,0)	117 \pm 1 (0,8)	1444 \pm 63 (4,4)
IMP 51	191 \pm 9 (4,7)	1229 \pm 12 (1,0)	115 \pm 10 (8,7)	2211 \pm 20 (0,9)

\bar{x} : média; sd: desvio padrão; RSD: desvio padrão relativo.