

JOSÉ AUGUSTO DA COL

AVALIAÇÃO RÁPIDA, DIRETA E SEM GERAÇÃO DE RESÍDUOS DE AMOSTRAS DA VIDA COTIDIANA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

CAMPINAS 2013

ii



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA

JOSÉ AUGUSTO DA COL

AVALIAÇÃO RÁPIDA, DIRETA E SEM GERAÇÃO DE RESÍDUOS DE AMOSTRAS DA VIDA COTIDIANA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

ORIENTADORA: PROFA. DRA. MARIA IZABEL MARETTI SILVEIRA BUENO

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR JOSÉ AUGUSTO DA COL E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. MARIA IZABEL MARETTI SILVEIRA BUENO.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

C67a	Col, José Augusto da (1973-). Avaliação rápida, direta e sem geração de resíduos de amostras da vida cotidiana por fluorescência de raios X por dispersão em energia / José Augusto da Col. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.
	Orientadora: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno.
	Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	 Fluorescência de raios X. 2. Química verde. Material escolar. 4. Joias. 5. Sal de cozinha. I. Bueno, Maria Izabel Maretti Silveira. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Fast, direct and green evaluation of daily samples by energy dispersive X-ray fluorescence

Palavras-chave em inglês:

X-ray fluorescence Green chemistry School supplies Jewelry Table salt

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Maria Izabel Maretti Silveira Bueno [Orientadora] Fernando Schimidt Gisele Gonçalves Bortoleto Jarbas José Rodrigues Rohwedder Solange Cadore

Data de defesa: 01/03/2013

Programa de pós-graduação: Química

Dedico esta tese aos meus amados pais, Sebastião (*in memoriam*) e Wanda e agradeço pelo grande apoio, não só nessa jornada, mas por toda a vida.

"O dia se renova todo dia, eu envelheço cada dia e cada mês. O mundo passa por mim todos os dias, enquanto eu passo pelo mundo uma vez." (O Mundo é Assim, Alvaiade)

Ya estoy en la mitad de esta carretera Tantas encrucijadas quedan detrás Ya está en el aire girando mi moneda Y que sea lo que Sea

Todos los altibajos de la marea Todos los sarampiones que ya pasé Yo llevo tu sonrisa como bandera Y que sea lo que Sea

Lo que tenga que ser, que sea Y lo que no por algo será No creo en la eternidad de las peleas Ni en las recetas de la felicidad

Cuando pasen recibo mis primaveras Y la suerte este echada a descansar Yo miraré tu foto en mi billetera Y que sea lo que Sea

Y el que quiera creer que crea Y el que no, su razón tendrá Yo suelto mi canción en la ventolera Y que la escuche quien la quiera escuchar

> Ya está en el aire girando mi moneda Y que sea lo que Sea

> > (Jorge Drexler)

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno, minha orientadora, pela amizade, generosidade e pelos belos exemplos na ciência, ética e, principalmente, na gentileza no tratamento das pessoas.

Ao Prof. Fábio L. Melquíades, pela agradável e enriquecedora convivência em seu pós-doutorado em nosso grupo.

Ao grande amigo André F. P. Biajoli pela ajuda e sugestões nos textos em língua inglesa.

Ao meu terapeuta Fernando, por ter me ajudado a manter os níveis de sanidade nos padrões aceitáveis.

Ao meu irmão José Alexandre e à minha cunhada Maria Carolina, pela amizade e por terem me dado os sobrinhos mais legais do mundo, Manuela e Bernardo.

A toda a minha família, principalmente às tias Valéria, Wanilda e Wonia, sempre tão presentes, e aos primos Romeu, Kelen, Bia e Artur, Valerinha, Totonho e Fico pela força na hora difícil que passamos recentemente.

Aos amigos de sempre de Socorro, que agora me enchem de orgulho e felicidade pelos lindos filhos que têm: Ana Carla e Marcelo, Flávia e Ernani, Jeferson Tavares, Rosana e Eckner.

Aos amigos de Campinas: Adriano Francino (Gordinho 99), Aluízio Virgulino e Elem, André Francisco (Gago) e Marla, Elisabete e José Roberto Biajoli, André Zuin, Bárbara Carlos (Barbs), Eduardo Pilau e Carla Porto, Ernesto e Vivi, Fábio Hossri, Flávio Ghilardi, Guilherme (Rato) e Taís, José Mateus (Pepeca) e Rona, Juliana Paschoal, Juliano (98), Julio César e Renata, Leandro (Presunto), Leandro Martinez e Camila, Leonardo (Chang), Lincoln, Luís Gustavo (Iperó), Márcio (Gauchinho) e Mônica, Marco (99) e Cris, Maria Clara Biajoli e Diego, Mulherada 01, Renato (Pinhal), Sebastião e família (Livraria da Química), Sérgio Camargo Júnior e Gizelle, Walcyr (Pilha) e D. Maria Elza, meu grande irmão Sílvio Sawaia, D. Bete Sawaia, filhos e netos; Thiago (Gandhi) e a todos os colegas do IQ-Unicamp, principalmente os da sempre querida Turma 02.

xi

Aos amigos da extinta República Narguilé em São Carlos: Carol, Vivi (Fisio 04), Andrey, Bruno (Mazzotti), Eduardo (Mion), Felipe (Gizmo), Gláucio (Dalai), Heitor (Neo), Renato (Varalda) e Rodrigo (Campinero), pelas lembranças de tantos momentos felizes, principalmente naquelas quartas-feiras de luta.

Aos colegas do GERX, pela ajuda, companhia e, principalmente, por tornar as tarefas cotidianas em uma grande diversão: Alexandre, André, Bárbara, Billi, Clécio e Márcia, Débora, Giovana, Gustavo, Juliana, Karen, Lidiane, Mariana, Marjorie, Miguel, Milene, Nicolas, Rafael e Vinícius.

Aos distantes, mas não menos importantes colegas e amigos do DQ da UFSCar: Professores Edenir, Joaquim, Ana Rita e Fatibello; Adriana Alice, Amália e Osmundo, Andréa, Ana Beatriz, Caio, Carla, Carolina, Eveline, Fernanda, Gilberto, Juliana, Kelber, Larissa, Mário, Marcelo, Marquinho, Patrícia, Paula, Rodolfo, Silmara, Silvéria, Simone, Thiago, Wladiana, Alexandra, Cláudia, Edivan, Lílian, Sherlan, Telma, Alberth (Salgadinho), Bruno, Fábio (March), Geiser, Lúcio, Luiz (Zizinho), Pasta, Ricardo (Jovem).

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Química da Unicamp, aos funcionários do IQ e principalmente aos funcionários da Pós-graduação: Bel, Gabriela e Miguel, pela presteza e gentileza com que sempre me trataram.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Unicamp pela oportunidade.

E ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa de estudo concedida.

Muito obrigado.

SÚMULA CURRICULAR

1. Dados pessoais

Nome: José Augusto da Col Nascimento: 30/10/1973 - Socorro, SP E-mail: gutodacol@gmail.com

2. Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

Doutorado em Ciências - Química Analítica (2008 - 2013) Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP Instituto de Química

Mestrado em Química Analítica (2006 - 2008) Universidade Federal de São Carlos - UFSCar Departamento de Química

Bacharelado em Química (2002 - 2006) Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP Instituto de Química

3. Produção Científica

3.1. Principais comunicações em eventos científicos

DA-COL, J. A.; SANCHEZ, R. O.; TERRA, J.; BUENO, M. I. M. S. *Investigação de contaminantes inorgânicos em corantes têxteis em pó por FRX*. 16º Encontro Nacional de Química Analítica, Campos do Jordão, 2011.

SCHWAB, N. V.; DA-COL, J. A.; TERRA, J.; BUENO, M. I. M. S. *Determination of titanium dioxide in toothpastes by EDXRF and multivariate calibration*. 11th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Mar Del Plata - Argentina, 2010.

DA-COL, J. A.; SCHWAB, N. V.; TERRA, J.; BUENO, M. I. M. S. *Investigating the presence of toxic elements in crayons and modeling clays by X-ray fluorescence*. 11th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Mar Del Plata - Argentina, 2010.

DA-COL, J. A.; PEREIRA-FILHO, E. R. *Otimização das condições de extração de Cd e Zn em amostras da merenda escolar*. 14º Encontro Nacional de Química Analítica, João Pessoa, 2007.

DA-COL, J. A.; BUENO, M. I. M. S. *Mapeamento dendroquímico como marcador ambiental em Campinas*. 27^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, Salvador, 2004.

3.2. Publicações

DA-COL, J. A.; SANCHEZ, R. O.; TERRA, J.; BUENO, M. I. M. S. *Análise* exploratória rápida e não destrutiva (screening) da presença de elementos tóxicos em material escolar por Fluorescência de Raios X. Quim. Nova, artigo no prelo.

SCHWAB, N. V.; DA-COL, J. A.; TERRA, J.; BUENO, M. I. M. S. *Fast direct determination of titanium dioxide in toothpastes by X-Ray fluorescence and multivariate calibration*. *J. Braz. Chem. Soc.*, **23**(3): 546-554, 2012.

DA-COL, J. A.; BUENO, M. I. M. S. *Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia para o mapeamento de troncos de árvores em Campinas, São Paulo*. *Quim. Nova*, **32**(9): 2407-2411, 2009.

DA-COL, J. A.; DOMENE, S. M. A.; PEREIRA-FILHO, E. R. *Fast determination of Cd, Fe, Pb, and Zn in food using AAS*. *Food Anal. Method.*, **2**(2): 110-115, 2009.

4. Monitorias

Instituição: UNICAMP - Programa de Estágio Docente B (PED B) Disciplinas: QA316 - Química Analítica III, Turma B Período: 1°Semestre de 2011

Instituição: UNICAMP - Programa de Estágio Docente C (PED C) Disciplinas: QA213 - Química II (Engenharia de Alimentos), Turmas A e B Período: 2°Semestre de 2010

Instituição: UNICAMP - Programa de Apoio Didático (PAD) Disciplinas: QG102 - Química Geral Experimental, Turmas A e I Período: 1°Semestre de 2006

RESUMO

A técnica de Fluorescência de Raios X (XRF) considera medidas de intensidades e energias características dos raios X emitidos por amostras submetidas à radiação X. É rápida, de baixo custo, não destrutiva e multielementar. Essas características são muito atraentes para amostras da vida cotidiana. Um exemplo apresentado no Capítulo 2 é a análise exploratória da composição elementar de materiais escolares (giz de cera, massa de modelar e tinta quache), que possuem grande apelo junto ao público infantil. Por meio do método de Parâmetros Fundamentais (PF), que corrige teoricamente o efeito interelementar, constatou-se que a maioria dos materiais não apresentava contaminação por elementos tóxicos. Porém, três marcas de guache apresentaram o elemento Br (0,0024 \pm 0,0001 a 0,0137 \pm 0,0002 g/100g) e uma amostra de giz de cera, Ba (0,138 ± 0,005 g/100g). No terceiro capítulo, a comparação do uso de dois equipamentos de EDXRF (portátil e bancada) ajudou na caracterização de joias e bijuterias (colares, brincos, pulseiras, anéis e *piercings*), por meio da determinação dos teores dos constituintes metálicos que podem oferecer risco à saúde, como Ni e Pb. Várias amostras apresentaram concentração de Ni suficiente para provocar processos alérgicos, sinalizando a necessidade de cuidados pelas agências da área de saúde. Finalmente, no quarto capítulo, a quantificação de Na⁺ e K⁺ em sal de cozinha (refinado, marinho e light) revelou dificuldades do método de PF na guantificação de elementos leves (Z < 22). O uso de um método univariado, baseado na calibração com as áreas dos picos, é uma alternativa possível, ainda que a manipulação de arquivos consuma certo tempo. A quantificação foi realizada com boas correlações tanto para Na⁺ (r = 0,974), como para K⁺ (r = 0,992). O método multivariado usando *Partial Least* Square Regression (PLS), com 5 LV, mostrou-se mais rápido. As guantificações de Na⁺ forneceram erros de calibração inferiores a 16% e uma correlação de 0,995. A tendência mais preocupante encontrada nas análises foi a possível não redução indicada pela legislação para o teor de Na⁺ no sal de cozinha *light*, que deve ser de 50%. As aplicações apresentadas podem ser realizadas de forma rápida, multielementar e atendendo às especificações da Química Verde.

ABSTRACT

X-Ray Fluorescence (XRF) employs measurements of intensities and characteristic energies of x-rays emitted by samples submitted to X-radiation. It is fast, low-cost, non-destructive and a truly multielement analytical technique. These properties are very attractive to be applied to daily life samples. An example is the exploratory analysis of the composition of school supplies (crayons, modeling clays, and gouaches), materials largely employed by children. Through the Fundamental Parameters method (FP), that performs theoretical corrections for the interelement effect, it was observed that most of the samples did not contain toxic elements. However, three gouache brands presented Br (0.0024 \pm 0.0001 to 0.0137 \pm 0.0002 g/100g), and a crayon sample contained Ba (0.138 ± 0.005 g/100g). In chapter 3, the comparison of two EDXRF devices (portable and benchtop) aimed at monitoring jewelry and bijou (necklaces, earrings, rings, bracelets and piercings) through the determination of metals that may be harmful, such as Ni and Pb. Many samples presented Ni concentrations that could trigger allergic processes, clearly indicating the need for a closer monitoring by health agencies. Finally, in chapter 4, the determination of Na⁺ and K^+ in table salts (refined, marine and light types) revealed the difficulties of the PF method when working with light elements (Z < 22). An univariate method based on peak areas calibration is an attractive alternative, even though steps of data manipulations might consume some time. Quantifications were performed with good correlations for both Na⁺ (r = 0.974), and K⁺ (r = 0.992). A Partial Least Square Regression (PLS) method with 5 LV was very fast. Na⁺ quantifications provided calibration errors lower than 16% and a correlation of 0.995. Of great concern was the observation of high Na⁺ levels in light cooking salts, a type consumed mostly by hypertensive patients. The presented applications may be done in a fast and multielement fashion, in accordance with the Green Chemistry specifications.

SUMÁRIO	xix
LISTA DE TABELAS	xxiii
LISTA DE FIGURAS	xxvii
LISTA DE ANEXOS	xxxi
LISTA DE ABREVIATURAS	xxxiii
CAPÍTULO 1	1
1 - Espectrometria de Fluorescência de Raios X	3
1.1 - Raios X	3
1.2 - Fundamentos teóricos	3
1.2.1 - Efeito fotoelétrico	4
1.2.2 - Espalhamento de raios X	7
1.2.3 - Fenômenos de interferência	9
1.2.4 - Método de parâmetros fundamentais (PF)	11
2 - Quimiometria	14
2.1 - Análise de Componentes Principais (PCA)	14
2.2 - Regressão por quadrados mínimos parciais (PLS)	21
3 - Referências Bibliográficas	25
CAPÍTULO 2	
1 - Objetivos Específicos	
2 - Revisão Bibliográfica	
3 - Parte Experimental	
3.1 - Amostras de material escolar	
3.2 - Condições de irradiação	
4 - Resultados e Discussão	
4.1 - Giz de cera	
4.2 - Tinta guache	53
4.3 - Massa de modelar	

SUMÁRIO

5 - Outros Estudos Similares	63
5.1 - Batons	63
5.1.1 - Introdução	63
5.1.2 - Parte experimental	66
5.1.3 - Resultados e discussão	66
5.2 - Corantes têxteis	68
5.2.1 - Introdução	68
5.2.2 - Parte experimental	71
5.2.3 - Resultados e discussão	71
6 - Conclusão Parcial	72
7 - Referências Bibliográficas	74
	70
CAPITULO 3	79
1 - Objetivo Específico	
2 - Revisão Bibliográfica	
3 - Parte Experimental	
3.1 - Amostras	
3.2 - Condições de irradiação	94
3.3 - Cálculo dos limites de detecção (LOD) e de recuperação	95
4 - Resultados e Discussão	
4.1 - Limites de detecção (LOD) e recuperação	
4.2 - Investigação dos elementos Ni e Pb	100
4.3 - Análises de metais nobres	
4.4 - Avaliação da resistência à corrosão em piercings	108
5 - Conclusão Parcial	109
6 - Referências Bibliográficas	110
CAPITULO 4	117
1 - Objetivo Específico	119
2 - Revisão Bibliográfica	119
2.1 - Sal de cozinha	119

2.2 - A fortificação do sal e o caso do iodo	120
2.3 - Determinação elementar em sal de cozinha	124
2.4 - O sódio e a saúde humana	126
2.5 - Emprego de EDXRF na determinação de Na e K em sal	129
3 - Parte Experimental	130
3.1 - Amostras de sal de cozinha	
3.2 - Condições de irradiação	132
3.3 - Tratamento dos dados experimentais	132
4 - Resultados e Discussão	133
4.1 - Otimização das condições de irradiação	
4.2 - Determinação por parâmetros fundamentais (PF)	
4.3 - Determinação pelo cálculo das áreas dos picos	134
4.4 - Modelos quimiométricos	140
4.4.1. Análises de PCA	140
4.4.2. Quantificação de Na ⁺ por PLS	146
4.4.2. Quantificação de K ⁺ por PLS	150
4.2 - Comparação dos teores pelos métodos empregados	154
5 - Conclusão Parcial	156
6 - Referências Bibliográficas	
CAPÍTULO 5	163
Conclusões e Perspectivas	
CAPÍTULO 6	
Anexos	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentração máxima permitida pela norma ABNT NBR NM 300 para
elementos potencialmente tóxicos em brinquedos (g/100g)42
Tabela 2. Marcas, cores e número total de amostras de giz de cera, tinta guache emassa de modelar utilizadas no estudo.43
Tabela 3. Condições de operação para o espectrômetro de XRF utilizado no estudo(Shimadzu EDX700)
Tabela 4. Faixas de concentração para os elementos presentes em todas as amostrasde giz de cera (g/100g).46
Tabela 5. Faixas de concentração para o elemento Cu em giz de cera (g/100g)47
Tabela 6. Faixas de concentração obtidas para os elementos nas diversas amostras de tinta guache (g/100g)
(g/100g)
Tabela 8. Condições de operação para o espectrômetro de XRF utilizado no estudo debatons.66
Tabela 9. Faixas de concentração obtidas para as diversas amostras de batom decores distintas (g/100g).67
Tabela 10. Concentrações obtidas para o elemento Br nas amostras de batom das marcas BB, BC e BE (g/100g)
Tabela 11. Condições operacionais do espectrômetro de XRF utilizado no estudo decorantes têxteis em pó.71
Tabela 12. Faixas de concentração para todos os elementos quantificados nas amostras de corantes em pó (g/100g)72
Tabela 13. Condições operacionais dos espectrômetros de XRF para as análises dejoias, bijuterias e piercings.94
Tabela 14. Comparação dos valores de LOD para os metais Cu e Ni com aqueles indicados nas normas ASTM F138-08 e F139-08 (g/100g)97

Tabela 15. Recuperações médias obtidas para os materiais certificados de açosC4340, 316 e 416 ($^{1}g/100g$, $^{2}\%$, n = 3)
Tabela 16. Comparação dos valores obtidos para o elemento Ni na amostra C13 em ambos os equipamentos (g/100g)103
Tabela 17. Faixas de concentração para os principais elementos quantificados nas amostras de <i>piercings</i> (g/100g)103
Tabela 18. Valores calculados para a resistência à corrosão para as amostras depiercings (%).108
Tabela 19. Tipos, número de amostras e marcas de sal de cozinha utilizados no estudo para determinação de Na ⁺ e K ⁺ 130
Tabela 20. Proporções de mistura de NaCl e KCl para a construção dos padrões decalibração de sal de cozinha.131
Tabela 21. Condições operacionais para o espectrômetro de XRF utilizado no estudode sal de cozinha (Shimadzu, EDX700).132
Tabela 22. Comparação dos teores de Na, K e CI calculados por PF em padrões formados pela mistura de NaCI e KCI puros ($^{1}g/100g$, $^{2}\%$, n = 3)134
Tabela 23. Valores de área de pico para o elemento Na calculadas por meio doprograma WinQxas 1.30.136
Tabela 24. Valores de área de pico para o elemento K calculados por meio doprograma WinQxas 1.30.137
Tabela 25. Concentrações de Na ⁺ calculadas para as amostras de sal refinado e marinho a partir das curvas analíticas construídas (n = 9)
Tabela 26. Concentrações de Na ⁺ e K ⁺ calculadas para as amostras de sal <i>light</i> a partir das curvas analíticas construídas (n = 9)139
Tabela 27. Valores de variância e RMSECV para as 10 variáveis latentes do modelo de PLS para o elemento Na146
Tabela 28. Valores e erros médios de previsão na validação interna do teor de Na $^{\scriptscriptstyle +}$ nos

Tabela 29. Valores previstos para o teor de Na⁺ do conjunto de padrões utilizados na validação externa do modelo de PLS (¹g/100g, ²%, n=3)......149 Tabela 30. Teores determinados de Na⁺ pelo modelo de PLS para as amostras comerciais de sal de cozinha refinado, marinho e *light* (g/100 g)......149 Tabela 31. Figuras de mérito calculadas para o modelo de PLS usado na determinação Tabela 32. Valores de variância e RMSECV para as 10 LV do modelo de PLS para o Tabela 33. Valores previstos e erros médios de previsão na validação interna do teor Tabela 34. Valores previstos para o teor de K⁺ do conjunto de padrões utilizados na validação externa do modelo de PLS (¹g/100 g, ²%, n=3)......153 Tabela 35. Figuras de mérito calculadas para o modelo de PLS usado na determinação de K em sal de cozinha *light* ($^{1}g/100 \text{ g}$, $^{2}t_{tabelado} = 1,990, 95\%$ de confiança)......153 Tabela 36. Teores determinados de K⁺ pelo modelo de PLS para as amostras comerciais de sal *light* (g/100 g).....154 Tabela 37. Comparação dos teores de Na⁺ obtidos pelo método univariado (área dos Tabela 38. Comparação dos teores de Na e K⁺ obtidos pelo método univariado (área dos picos) e multivariado (PLS) para o sal *light* (g/100 g)......155

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da geração de um fotoelétron e da estabilização do átomo
pelo decaimento de elétrons de camadas externas5
Figura 2. Representação da produção de um elétron Auger após a criação da vacância
eletrônica inicial5
Figura 3. Diagrama com as principais transições eletrônicas em XRF
Figura 4. Rendimento de fluorescência (ω) em função do número atômico (Z)6
Figura 5. Representação dos fenômenos Rayleigh (coerente) e Compton (incoerente)
de espalhamento da radiação8
Figura 6. Fenômenos de absorção primária e secundária (B: elemento de interesse, E _b : emissão de B. A: elementos interferentes. I: intensidades das emissões)
Figura 7 Fenômenos de intensificação em interferência interelementar (B: elemento de
interesse. A: elementos interferentes. E_2 : emissão de A. I: intensidades das emissões
de B)11
Figura 8. Esquema de corte das amostras de giz de cera e massa de modelar para
acomodação na cela de análise do espectrômetro de FRX44
Figura 9. Espectros sobrepostos de giz de cera de todas as marcas (GA, GB, GC e
GD) e cores
Figura 10. Gráficos de scores (acima) e loadings das PC1 (67,36%) x PC2 (22,60%)
para todas as amostras de giz de cera49
Figura 11. Gráficos de scores (acima) e loadings das PC1 (69,36%) x PC2 (12,82%)
sem as amostras de giz de cera roxas da marca GA50
Figura 12. Gráficos de scores (acima) e loadings das PC3 (7,91%) x PC4 (6,52%) sem
as amostras de giz de cera roxas da marca GA51
Figura 13. Gráficos de <i>scores</i> (acima) e <i>loadings</i> das PC5 (1,28%) x PC6 (0,94%) sem
as amostras de giz de cera roxas da marca GA52
Figura 14. Espectros sobrepostos de XRF para o conjunto completo das tintas guache
(4 marcas e 6 cores)

Figura 15. Gráficos de scores (acima) e loadings das PC1 (70,17%) x PC2 (28,13%)
para as amostras de tinta guache55
Figura 16. Gráficos de <i>scores</i> (acima) e <i>loadings</i> das PC3 (0,75%) x PC4 (0,37%) para as amostras de tinta quache
Figura 17 Gráficos de scores (acima) e <i>loading</i> s das PC5 (0.25%) x PC6 (0.08%) para
as amostras de tinta guache
Figura 18. Espectros sobrepostos de XRF para o conjunto completo das 3 marcas e 7
cores massa de modelar59
Figura 19. Gráficos de scores (acima) e loadings das PC1 (74,76%) x PC2 (17,29%)
para as amostras de massa de modelar61
Figura 20. Gráficos de <i>scores</i> (acima) e <i>loadings</i> das PC3 (4,74%) x PC6 (0,32%) para
as amostras de massa de modelar62
Figura 21. Comparação dos valores de LOD para Ag, Au, Cu, Ni e Pb determinados
nas amostras de ligas metálicas nos equipamentos portátil e de bancada96
Figura 22. Amostras de colares, pulseiras e <i>piercings</i> utilizados no estudo para
determinação de Ni, Pb e outros metais101
Figura 23. Comparação dos teores de Ni encontrados nas amostras de piercings nos
equipamentos de bancada e portátil104
Figura 24. Amostras de colares e pulseiras utilizadas no estudo para a determinação
dos metais nobres Au e Ag 106
Figura 25. Espectros sobrepostos de XRF de todos os padrões e amostras de sal de
cozinha refinado (SR), marinho (SM) e <i>light</i> (SL)135
Figura 26. Curva analítica para o elemento Na construída por meio das áreas do pico
K α característico (n = 3)
Figura 27. Curva analítica para K construída por meio das áreas do pico K α
característico do elemento (n = 3)138
Figura 28. Gráficos de scores (acima) e loadings das PC1 (73,06%) x PC2 (24,06%)
para as amostras de sal refinado (SR) e marinho (SM)141

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Concentrações elementares determinadas no equipamento portátil (Innov-X,
Alfa 6500) para as amostras de anéis (g/100 g, n = 3)169
Anexo 2. Concentrações elementares determinadas no equipamento portátil (Innov-X, Alfa 6500) para as amostras de brincos (g/100 g, n = 3)
Anexo 3. Concentrações elementares determinadas no equipamento portátil (Innov-X, Alfa 6500) para as amostras de colares (g/100 g, n = 3)
Anexo 4. Concentrações elementares determinadas no equipamento portátil (Innov-X, Alfa 6500) para as amostras de pulseiras (g/100 g, n = 3)
Anexo 5. Concentrações elementares determinadas no equipamento de bancada (Shimadzu, EDX700) para as amostras de colares (g/100 g, n = 3)
Anexo 6. Concentrações elementares determinadas no equipamento de bancada (Shimadzu, EDX700) para as amostras de pulseiras (g/100 g, $n = 3$)

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica (do inglês, Atomic Absorption Spectrometry)
AES	Espectroscopia de emissão atômica (do inglês, Atomic Emission Spectroscopy)
ASTM	American Society for Testing and Materials
CPSC	United States Consumer Protection Safety Commission
CVAAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (do inglês, <i>Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry</i>)
DMG	Dimetilglioxima
EDXRF	Fluorescência de raios X por dispersão em energia (do inglês, <i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i>)
EPA	United States Environmental Protection Agency
ETAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês, <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês, Flame AAS)
FDA	United States Food and Drug Administration
FPXRF	Fluorescência de raios X com equipamento portátil (do inglês, <i>Field Portable X-Ray Fluorescence</i>)
GC-MS	Cromatografia gasosa (do inglês, <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i>)
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês, <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HG-AAS	Espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos (do inglês, <i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica 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>)
IMEP	International Measurement Evaluation Program

INAA	Análise de ativação por nêutrons (do inglês, <i>Instrumental Neutron Activation Analysis</i>)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LC-MS/MS	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (do inglês, Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry)
LOD	Limite de detecção (do inglês, Limit of Detection)
LOQ	Limite de quantificação (do inglês, Limit of Quantification)
LIBS	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (do inglês, <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>)
LV	Variável latente (do inglês, Latent Variable)
OMS	Organização Mundial da Saúde
PAR	4-(2-piridilazo)-resorcionol
PC	Componente principal (do inglês, Principal Component)
PCA	Análise de componentes principais (do inglês, Principal Component Analysis)
PF	Método de parâmetros fundamentais
PLS	Regressão por mínimos quadrados parciais (do inglês, Partial Least Squares)
TS-FF-AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno tubular na chama e aerossol térmico (do inglês, <i>Thermospray Flame Furnace AAS</i>)
TXRF	Fluorescência de raios X com reflexão total (TXRF, do inglês <i>Total Reflection X-ray Fluorescence</i>)
WDXRF	Fluorescência de raios X de comprimento de onda dispersivo (do inglês, <i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i>)
XRF	Fluorescência de raios X (do inglês, X-Ray Fluorescence)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

1 - Espectrometria de Fluorescência de Raios X

1.1 - Raios X

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética de alta energia e com comprimento de onda compreendido entre 10⁻³ e 10 nm. A desaceleração de partículas de alta energia como elétrons, partículas positivas (prótons ou íons) ou o uso de fontes radioativas e de tubos que produzem raios X são as formas mais comuns de geração dessa radiação [1]. Os raios X foram descritos de forma sistemática em 1895 por Wilhelm Conrad Roentgen que, ao estudar a radiação prevista por Heinrich Hertz, repetiu o experimento de Joseph John Thompson [2]. Com um tubo de Crookes embalado por uma caixa de papelão preto, Roentgen observou que, ao ligar o instrumento e apagar as luzes de seu laboratório, uma placa no fundo da sala recoberta por Ba[Pt(CN)₄] se iluminou, sendo que esse fenômeno ocorria ainda que com a superfície da placa virada ao contrário ou se o caminho da radiação fosse obstruído por um anteparo. Refletindo sobre o ocorrido, o pesquisador concluiu se tratar de um novo tipo de radiação invisível, com a capacidade de atravessar materiais diversos, ainda que opacos à luz. Suas observações foram apresentadas à comunidade científica no mesmo ano, quando, por não saber explicar sua origem, deu o nome de raios X. Por essa descoberta, Roentgen recebeu o 1º Prêmio Nobel de Física, no ano de 1901 [2].

O emprego dos raios X como técnica analítica se deu a partir da década de 1950, com seu uso se difundindo tanto no campo da pesquisa como na área industrial, sendo exemplo as técnicas baseadas em difração e espectrometria de raios X [1].

1.2 - Fundamentos teóricos

A técnica de fluorescência de raios X (XRF, do inglês *X-Ray Fluorescence*) utiliza a medida de intensidade e energia características de raios X emitidos por uma amostra quando submetida à radiação eletromagnética de alta energia [3]. Como resposta analítica temos, portanto, a medida das intensidades dos raios X emitidos em energias ou comprimentos de onda específicos e, pelo fato dessas intensidades serem

3
proporcionais à concentração, análises quantitativas podem ser realizadas [4]. A fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF, do inglês *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) é uma técnica analítica rápida, de baixo custo operacional, que pode ser não destrutiva e verdadeiramente multielementar, fornecendo resultados qualitativos e quantitativos simultaneamente [5]. Com relação à instrumentação, os espectrômetros de EDXRF são constituídos de uma fonte de excitação e um sistema de detecção, que geralmente é composto por um detector semicondutor de Si(Li). No detector, os raios X são selecionados por meio de pulsos eletrônicos com amplitudes diretamente proporcionais às energias desses raios X. Ainda que a técnica apresente baixa resolução e detectabilidade para alguns elementos, a economia de tempo e o mínimo preparo das amostras a torna extremamente útil para análises exploratórias. Essas características proporcionam, por exemplo, diversas aplicações para a técnica, como em biologia [6] e arqueologia [7, 8].

1.2.1 - Efeito fotoelétrico

O principal fenômeno de interação entre a radiação e o material da amostra em XRF é o efeito fotoelétrico. Caso a energia transferida pela radiação (E) seja maior que a energia de ligação dos elétrons nas camadas (E₀), esses elétrons podem ser retirados na forma de fotoelétrons com energia cinética igual à diferença entre a energia inicial da partícula e a energia de ligação do átomo ($\Delta E = E - E_0$). Essa situação cria uma vacância que torna o átomo instável e, como forma de retornar ao seu estado estável, pode ocorrer a transferência de elétrons de camadas mais externas para o preenchimento da vacância, liberando uma energia proporcional à diferença entre os estados eletrônicos do átomo [1]. Como todos os fótons produzidos possuem uma energia proporcional à diferença dos estados eletrônicos para um dado átomo, suas linhas de emissão serão características para esse elemento. Esses fenômenos foram bem ilustrados por SCHWAB [9] em sua dissertação de mestrado (Figura 1).



Figura 1. Representação da geração de um fotoelétron e da estabilização do átomo pelo decaimento de elétrons de camadas externas.

Um segundo processo pode ocorrer para estabilizar o átomo, porém sem a emissão de um fóton de raios X. Nesse caso, a energia liberada no decaimento é suficiente para remover um elétron de uma camada mais externa, gerando o que se chama de elétron Auger. Enquanto no processo de fluorescência de raios X há a produção de um fotoelétron e um fóton de raios X, com a ocorrência do efeito Auger tem-se a emissão de um fotoelétron e um elétron Auger [1], como visto na Figura 2 [9].



Figura 2. Representação da produção de um elétron Auger após a criação da vacância eletrônica inicial.

O processo de produção de fotoelétrons gera uma série de transições e cada uma delas possui um nome específico, sendo a camada que possui a vacância eletrônica quem determina a nomenclatura de emissão. Caso a ejeção inicial ocorra na camada K

e o decaimento de um elétron preencha essa vacância, tem-se emissões da série K. A origem do elétron que decai completa a nomenclatura da emissão, sendo denominada α para camadas adjacentes e para as subsequentes, β , γ , δ , etc. Um esquema com as principais transições em XRF é mostrado na Figura 3 [9].



Figura 3. Diagrama com as principais transições eletrônicas em XRF.

Como já discutido acima, dois são os fenômenos decorrentes da excitação de um átomo pela radiação X, o efeito fotoelétrico e o efeito Auger. Como apenas a primeira situação é interessante do aspecto analítico em XRF, um parâmetro empregado para avaliar a eficiência do processo é o rendimento de fluorescência, ω. Em outras palavras, o rendimento de fluorescência é o número de fótons de raios X efetivamente gerados em relação ao número de vacâncias produzidas naquela camada. O rendimento apresenta uma razão fixa para um dado número atômico, como pode ser visto na Figura 4 [9].



Figura 4. Rendimento de fluorescência (ω) em função do número atômico (Z).

Elementos com números atômicos elevados apresentam um maior rendimento de fluorescência na camada K enquanto que aqueles mais leves, ou seja, com número atômico inferior a 20 apresentam uma redução acentuada no parâmetro. Para a camada L, que apresenta valores menores que os da camada K, a redução é mais pronunciada para elementos com Z < 60. Pode-se deduzir, portanto, que para elementos leves há uma maior influência do efeito Auger, com uma menor emissão de fótons e uma maior fotoejeção de elétrons quando comparados com elementos mais pesados [1].

1.2.2 - Espalhamento de raios X

Além do efeito fotoelétrico, efeitos de espalhamento da radiação como o Rayleigh, Compton e Raman também podem ocorrer devido à natureza da amostra e da energia utilizada na irradiação. Nesse caso, o fóton de raios X interage com os elétrons do elemento sem que ocorra absorção ou emissão, sendo o fenômeno mais intenso para elementos com baixo coeficiente de absorção, ou seja, de menor número atômico ou menor massa molar média da amostra [1].

Quando esse tipo de interação dos fótons de raios X com átomos da amostra é elástico, ou seja, sem perda de energia, a radiação espalhada coerentemente mantém o mesmo comprimento de onda incidente. Esse fenômeno é conhecido como efeito Rayleigh ou espalhamento coerente e se manifesta nos espectros de raios X como um pico intenso de energia igual ao do elemento alvo usado na fonte de radiação (Figura 5) [1].

Em certas situações, o fóton espalhado pode perder uma pequena parte de sua energia, geralmente pelo choque com elétrons da camada de valência, fracamente ligados ao átomo. Nesse caso, chamado de efeito Compton ou espalhamento incoerente, o elétron retrocede após o impacto, removendo parte da energia do fóton, que é espalhado com energia menor que a inicial. Esse efeito pode ocorrer tanto nas linhas do espectro referente ao material alvo do tubo de raios X como nas linhas de emissão dos elementos da amostra (Figura 5) [1, 10].



Figura 5. Representação dos fenômenos Rayleigh (coerente) e Compton (incoerente) de espalhamento da radiação.

Uma terceira forma de espalhamento é a ocorrência do efeito Raman ou espalhamento eletrônico, que está relacionado com a perda de energia acompanhada da migração de elétrons da camada K. Esse tipo de espalhamento varia em função do ângulo de incidência da radiação, sendo que a 90º não se observa uma banda referente a esse espalhamento, já que o espalhamento Compton encobre o sinal Raman. Esse é o caso dos equipamentos convencionais de EDXRF, onde o ângulo fonte-amostra-detector é de 90º [11, 12]. Por não ser observado, muitos pesquisadores ignoravam a existência do espalhamento Raman e, como os demais espalhamentos, consideravam que não forneciam informações relevantes dos sistemas irradiados.

Porém, quando essa região espectral começou a ser considerada, a XRF deixou de fornecer apenas informações inorgânicas das amostras e passou a correlacionar informações orgânicas de materiais diversos, como na determinação de teores de C, O e H em matrizes orgânicas líquidas [13]. Posteriormente, foi determinado Zn nas mesmas amostras por meio de medidas de espalhamento de radiação [14]. No Instituto de Química da Unicamp, o Grupo de Espectrometria de Raios X publicou uma série de estudos baseados no espalhamento de raios X, com resultados expressivos [6, 15-20].

1.2.3 - Fenômenos de interferência

Um dos graves problemas enfrentados em análises de XRF são os efeitos de interferência, que podem ser de três tipos distintos: físico de matriz, espectral e interelementar [21, 22]. No primeiro caso, a interferência se deve basicamente à falta de homogeneidade da amostra, sendo agravada pelo tamanho não uniforme das partículas. A falta de uniformidade no tamanho pode fazer com que partículas menores sejam encobertas por partículas maiores, o que pode ser evitado com a trituração e peneiramento do material.

A interferência espectral em XRF se manifesta principalmente na sobreposição da linha principal de emissão do elemento de interesse por uma linha de emissão principal ou secundária de outro elemento. Um exemplo clássico é a interferência na linha Kα de um elemento com número atômico Z, que é sobreposta pela linha Kβ do elemento com número atômico (Z-1). Como os espectros de XRF não são muito complexos, esses casos de interferência espectral não são numerosos e quando isso ocorre algumas estratégias podem ser utilizadas, como a escolha de uma linha alternativa, filtrar o sinal interferente, uso de um detector com eficiência máxima na região de estudo, separação química das espécies e métodos matemáticos, como a calibração multivariada [21, 22].

Por fim, o mais importante efeito de interferência é o efeito de matriz ou efeito interelementar, que causa a absorção ou intensificação dos sinais analíticos por parte de outros elementos da amostra. A absorção ocorre quando o feixe de raios X é atenuado ao atravessar uma amostra, tendo sua intensidade reduzida após várias interações complexas com os átomos (Figura 6). Nesse caso, a espécie de interesse B pode ter uma diminuição em sua intensidade de emissão (I₁) devido à competição com as demais espécies presentes, uma vez que os fótons provenientes da fonte podem ser absorvidos pelos interferentes, no que é conhecido como absorção primária. Diferente da absorção primária, onde a intensidade de emissão de B (I₁) é diminuída devido à redução de fótons disponíveis com energia suficiente para excitá-la, uma absorção secundária pode ocorrer quando os fótons emitidos pela espécie de interesse são absorvidos por espécies interferentes [21, 22].



 $|_3 < |_2 < |_1$

Figura 6. Fenômenos de absorção primária e secundária (B: elemento de interesse, E_b: emissão de B, A: elementos interferentes, I: intensidades das emissões).

De forma contrária ao efeito de absorção, a intensificação do sinal analítico de uma espécie pode acontecer caso os elementos presentes na amostra tenham a capacidade de emitir energias iguais ou superiores àquelas necessárias para excitar o elemento de interesse. Na Figura 7, pode-se observar que a intensidade de emissão de B é aumentada devido a uma maior oferta de fótons capazes de excitá-la, fornecidos agora não só pela fonte, como também pelas emissões da espécie A (E_a, E_{a1} e E_{a2}) [21, 22].

Uma vez que esses fenômenos ocorrem simultaneamente em amostras reais, a interferência na emissão de uma dada espécie pode ser significativa, fazendo com que a intensidade da radiação não se correlacione linearmente com a concentração dos elementos. Algumas estratégias podem ser empregadas na correção dos efeitos de matriz, como a adição e diluição de padrão, uso de padrão interno, métodos baseados em espalhamento da radiação, materiais certificados de referência com composição similar às amostras e métodos matemáticos de correção, como o de Parâmetros Fundamentais (PF) ou calibração multivariada.



 $|_3 > |_2 > |_1$

Figura 7. Fenômenos de intensificação em interferência interelementar (B: elemento de interesse, A: elementos interferentes, E_a: emissão de A, I: intensidades das emissões de B).

1.2.4 - Método de parâmetros fundamentais (PF)

Parâmetros fundamentais é um método que possui a capacidade de aplicar correções teóricas para o efeito interelementar de absorção ou intensificação das linhas de emissão em um material, sendo considerado o estado da arte na correção desses efeitos [23]. Inicialmente, para a aplicação do método, assume-se que a amostra é homogênea, tem espessura infinita e possui superfície razoavelmente plana para, então, utilizar a medida da intensidade da linha de emissão do analito e valores conhecidos para três parâmetros fundamentais, que são referentes à distribuição espectral primária (fonte), aos coeficientes de absorção (fotoelétrico e de massa) e ao rendimento de fluorescência. O coeficiente de absorção (μ) é uma constante que contém informações sobre a perda da intensidade da fluorescência quando a radiação atravessa uma amostra. Quando dividido pela densidade do material (elemento), passa a ser chamado de coeficiente de absorção de massa (μ_m), sendo uma constante de maior utilidade [1].

A fórmula para o cálculo das intensidades de fluorescência de raios X é uma derivação de equações inicialmente descritas na década de 1950 por SHERMAN [24] e que depois foram aprimoradas por SHIRAIWA e FUJINO [25], já contando com uma computação mais desenvolvida. Ao se considerar que a radiação que excita a amostra é monocromática, a Equação 1 pôde ser escrita e o processo de PF, aplicado [26]. Caso a radiação fosse considerada policromática, o cálculo se tornaria mais complexo, com a adição de vários termos para cada um dos novos comprimentos de onda considerados.

$$I_{L} = I_{0}.\omega_{A}.g_{L}.\frac{r_{A}-1}{r_{A}}.\frac{d\Omega}{4\pi}.\frac{C_{A}.\mu_{A}(\lambda_{prim}).cossec \varphi}{\mu_{M}(\lambda_{prim}).cossec \varphi + \mu_{M}(\lambda_{L}).cossec \psi}$$
Equação 1

onde:

*I*_L, intensidade teórica da linha de emissão do analito A;

 I_0 , intensidade do feixe primário no comprimento de onda efetivo λ_{prim} ;

 λ_{prim} , comprimento de onda efetivo do raio X primário;

 λ_L , comprimento de onda da linha do analito A;

ω_A, rendimento de fluorescência do elemento A;

 g_L , valor fracional da linha L do analito em sua série;

r_A, razão da borda de absorção do elemento A;

 $d\Omega/4\pi$, valor fractional do ratio X fluorescente dirigido ao detector;

*C*_A, concentração do elemento A;

 $\mu_A(\lambda_{prim})$, coeficiente de absorção de massa de A para λ_{prim} ;

 $\mu_M(\lambda_{prim})$, coeficiente de absorção de massa da matriz para λ_{prim} ;

 $\mu_M(\lambda_L)$, coeficiente de absorção de massa da matriz para λ_L ;

 φ , ângulo de incidência do feixe primário;

 ψ , ângulo de saída do feixe fluorescente.

Para que a análise possa ser realizada, a intensidade obtida pelo equipamento é multiplicada pela sua sensibilidade e, assim, convertida a um valor teórico de

intensidade, que será empregada para o cálculo da estimativa da composição da amostra. O segundo passo do método de PF é, por meio dessa composição estimada, calcular novas intensidades teóricas, que serão comparadas com as intensidades medidas convertidas anteriormente e, então, calcula-se outra aproximação de composição com essas novas intensidades teóricas. Se a comparação das composições levar a um valor de erro que esteja dentro de uma faixa desejada, a composição final é indicada pelo programa, do contrário o processo de iteração pode ser repetido até que ocorra a convergência desejada. Esse processo pode ser realizado sem o uso de padrões, já que existem bibliotecas com os parâmetros tabelados, mas o uso de padrões adequados proporciona uma maior confiabilidade nos resultados [9, 27]. Segundo SCHWAB [9] em sua dissertação de mestrado, o método de PF calcula o equivalente ao valor de ε da conhecida equação de Beer-Lambert (A = ε LC) e, dessa forma, consegue correlacionar os sinais analíticos com as concentrações sem a necessidade de padrões. Essa analogia é muito elucidativa e mostra o quão útil PF é para as análises de XRF, que é uma técnica onde as intensidades nem sempre são proporcionais às concentrações, devido aos já descritos fenômenos de interferência (Seção 1.2.3). Apesar dessas vantagens, há uma limitação do método associada às incertezas na determinação dos coeficientes de absorção de massa e nos rendimentos de fluorescência, pois o cálculo desses parâmetros pode se tornar muito impreciso e custoso para situações onde a matriz amostral é muito complexa [28].

Um exemplo é a determinação de Mn e Zn em amostra de arroz por PF após irradiações das amostras na forma de pastilhas por 100 s. Como comparação, foi empregada a técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), com resultados não diferindo num intervalo de confiança de 95%. Com o uso conjunto dos valores de PF e de ICP-MS, limites de detecção de 5,1 e 2,2 mg/kg foram obtidos para Mn e Zn, respectivamente [29]. Outro exemplo é o estudo realizado por LARTIGUE *et al.* [30] que, motivados por um eventual prejuízo adicional aos fumantes, determinaram os teores dos metais K, Ca, Mn, Fe, Br, Sr e Pb presentes em papéis usados na confecção de cigarros no México. Com o método de PF, o elemento Pb foi quantificado na faixa de 5,0 \pm 0,1 a 17 \pm 1 mg/kg, o que seria capaz de disponibilizar cerca de 1 µg

do elemento para um fumante que consumisse 20 cigarros/por dia, considerando-se o caso em que o maior valor foi detectado.

Vários são os estudos que utilizam o método para a quantificação elementar, como na investigação da composição de aço inoxidável [31], solos e sedimentos [32, 33], tintas de uso imobiliário [34], porcelana chinesa [35], fumos liberados no processo de soldagem [36], análise *in loco* de rochas lunares [37] e plantas medicinais [38].

2 - Quimiometria

O interfaceamento dos instrumentos analíticos com computadores proporciona atualmente uma maior capacidade de aquisição de informações, que podem ser bastante complexas e variadas. Tal complexidade fez surgir a necessidade de aplicação de métodos matemáticos e estatísticos para o tratamento dessas informações. Essa é a função da Quimiometria, área da Química que trata de dados de natureza multivariada [39]. Dentre esses métodos, podemos citar a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS), por exemplo.

2.1 - Análise de Componentes Principais (PCA)

A Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) é uma ferramenta matemática que reduz a dimensão do conjunto de dados originais, baseando-se na correlação entre as variáveis. Para isso, um novo conjunto de dados, chamado de vetores de base, é construído simultaneamente a um novo conjunto de variáveis linearmente independentes. Os vetores de base são novos eixos que correspondem às componentes principais (PC, do inglês *Principal Component*) e que são gerados de forma ortogonal entre si e ordenados de acordo com a variância explicada. Assim, o primeiro vetor está ordenado na direção de maior variância, ou seja, contém uma maior informação, o que proporciona uma melhor visualização das amostras em uma dimensão reduzida. Além de reduzir a dimensão original dos dados,

é possível reconhecer tendências, amostras anômalas (chamadas de *outliers*) e variáveis de maior importância [40-42].

O tratamento matemático utilizado por esse método consiste na organização do conjunto de dados originais em uma matriz de dados X (n, p), onde as linhas (n) correspondem às amostras e as colunas (p), às variáveis. Esses cálculos podem ser realizados por Decomposição por Valores Singulares (SVD, do inglês *Singular Value Decomposition*), onde a matriz original é decomposta em 3 outras matrizes [40]. O produto de U e S (ou matriz T), chamado de *scores*, contém informações sobre as amostras, sendo que a matriz V, denominada de *loadings* (ou matriz P), apresenta informações sobre as variáveis. Existe outra opção de cálculo, denominada NIPALS (do inglês *Nonlinear Iterative Partial Least Squares*), que calcula de forma iterativa, um a um, os *scores* e *loadings*, apresentando uma economia de tempo com relação ao algoritmo SVD. Em ambos os casos, a posição ocupada pelas amostras é dada pelos *scores*, enquanto que os *loadings* indicam o quanto cada variável contribuiu para a formação dos novos eixos [41]. Na literatura, são encontrados diversos exemplos da combinação de ferramentas quimiométricas e XRF com a finalidade de reconhecimento de similaridades entre as amostras.

Um estudo muito elucidativo dessa capacidade é aquele realizado por BUENO *et al.* [17] no ano de 2005 com uma série de amostras complexas, como pelos de cães e água de coco. Várias amostras de pelos de cães da raça poodle foram obtidas junto a clínicas veterinárias e, com isso, a idade, cor, sexo, estado de saúde e condições do ambiente foram informadas com precisão. Após irradiação por 100 s, os espectros obtidos foram centrados na média e a PCA, construída. A análise dos resultados mostrou que a PC1 (98% da variância) conseguiu agrupar as amostras em função do sexo dos animais, enquanto que a PC2, devido à sua coloração. Algumas amostras apresentaram comportamento anômalo e a verificação de suas características indicou que pertenciam a animais doentes. O gráfico de *loadings* tornou possível concluir que a região mais importante do espectro para o modelo foi a do espalhamento da radiação, sendo determinante, portanto, as variações da composição orgânica. O mesmo tratamento, empregado para a água de coco, permitiu separar as espécies Anã, Gigante e Índia, sendo que a última, uma variedade híbrida, foi agrupada no gráfico de

scores em uma posição intermediária entre as demais espécies também devido à região do espalhamento. Estudo semelhante foi desenvolvido com amostras compostas apenas pelo elemento C (grafite, coque, carvão ativado e nanotubos de carbono) e diferentes tipos de alcoóis (metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol) [16]. Mais uma vez a região do espalhamento da radiação foi determinante para o agrupamento com relação ao tipo das amostras pela PCA. Além do uso de um equipamento de XRF de bancada, com tubo de raios X de Rh, foi realizada a comparação com radiação síncrotron, que apresentou resultados mais reprodutíveis. Porém, o uso de do equipamento de bancada mostrou-se uma alternativa eficiente, prática e econômica para a discriminação de amostras orgânicas complexas.

Um dos primeiros trabalhos nessa linha de pesquisa foi a classificação de ânforas produzidas em regiões distintas do Mediterrâneo (norte da África, sul da Península Ibérica e Mediterrâneo oriental) [43]. Pequenas porções das amostras foram fundidas com Li₂B₄O₇ e, após irradiação, as porcentagens em massa dos elementos Fe, Mn, Ti, Ca, K, Si, Al, P e Mg foram levadas em consideração na construção do modelo de PCA. Os resultados das análises quimiométricas mostraram-se úteis quando empregados em conjunto com informações tipológicas e arqueológicas, constituindo-se uma ferramenta importante na caracterização desses materiais. No Brasil, cerâmicas Marajoaras foram analisadas por CALZA et al. [44] e os resultados qualitativos e quantitativos dos dados de XRF indicaram uma origem comum para as amostras. Com o modelo de PCA, construído com os mesmos dados, 2 PC (95% da variância) foram suficientes para discriminar as amostras em 3 classes relativas às procedências, devido ao elemento Cu e ao espalhamento do tubo de raios X, que era de Mo. FREITAS et al. [45] utilizou um sistema portátil de XRF para investigar comportamentos similares em 102 fragmentos de cerâmica Marajoara do Museu Nacional, do Rio de Janeiro. Os espectros, obtidos após 600 s de irradiação, foram empregados para a construção do modelo de PCA com 2 PC e 97% da variância do sistema. Dois grandes grupos foram indicados pelo modelo, com os elementos Cr e Rb influenciando na separação pela primeira PC e Ca e Sr, pela segunda. Para os autores, isso poderia indicar não só o uso de matérias primas diferentes, mas também a produção por tribos distintas, oferecendo informações que podem ser muito úteis para a compreensão dessas sociedades amazônicas pré-

colombianas. A análise multivariada com XRF de cerâmicas Guarani, na região central do Rio Grande do Sul, indicou, além das questões referentes à composição das matérias-primas, uma eventual interação social entre tribos [46]. As combinações das características das amostras encontradas, segundo o modelo quimiométrico, mostraram que enquanto cerâmicas de sítios arqueológicos distantes 25 km entre si apresentaram uma pequena separação e sugerem uma maior interação social, outras de sítios mais próximos, com apenas 6 km de distância, não apresentam similaridade, podendo indicar uma interação mínima. Dessa forma, a avaliação dos resultados químicos pôde ser expandida para enriquecer a investigação arqueológica.

Outra área de interesse em peças com valor histórico é a de reconhecimento de padrões em pigmentos utilizados em pinturas e ornamentação de imóveis, como no caso de obras do renomado pintor francês Paul Cézanne [47]. Nesse estudo, duas de suas telas foram analisadas para que se pudesse construir uma relação entre os pigmentos usados pelo artista em diferentes períodos de sua produção. Com irradiações de 120 s, que preservaram a integridade do material, uma PCA foi construída para identificar as misturas de pigmentos. As variações dos elementos As, Co, Cr, Cu, Fe e Pb, combinadas com dados de refletância no infravermelho próximo e médio, foram suficientes para indicar que a coloração esverdeada em uma das obras, por exemplo, era devida ao pigmento arsenito de cobre puro ou de sua mistura com um pigmento azul (Azul da Prússia) e, em outra pintura, ao verde de cromo (mistura de amarelo de cromo com Azul da Prússia). A composição dos pigmentos de afrescos e pinturas do século XIV da Câmara Municipal da cidade de Gdansk, Polônia, foi investigada com o uso de um espectrômetro portátil de XRF e os espectros obtidos foram utilizados na construção de um modelo de PCA [48]. As duas primeiras componentes do modelo separaram os grupos de cores em função dos pigmentos puros, mistura de pigmentos e concentrações elementares. Novamente, a presença de pigmentos verdes distintos pôde ser indicada pela análise multivariada, sendo evidente a separação de regiões onde apenas o verde de malaquita foi empregado de outras onde houve sua mistura com pigmentos contendo Pb. Os resultados possibilitam, além de se conhecer as composições originais das tintas, que essas informações sejam úteis em futuros trabalhos de restauração. Pela característica não destrutiva da técnica, os

pigmentos do sarcófago de uma múmia da coleção de peças egípcias do Museu Nacional do Rio de Janeiro foram investigados por CALZA *et al.* [49] Para tanto, as medidas dos fragmentos do sarcófago foram realizadas com XRF com radiação síncrotron e, a partir dos espectros, um modelo de PCA foi construído. Com apenas duas PC (96% da variância), os pigmentos foram agrupados em 4 grupos com relação à cor (vermelho e marrom, azul e verde, rosa, preto). A primeira PC separou os pigmentos azuis e verdes dos demais, devido à presença do elemento Cu, enquanto que na segunda PC, o elemento Fe foi o responsável por agrupar os pigmentos restantes. Foi também irradiado um pedaço do envoltório de linho da múmia, cuja origem não era muito bem estabelecida e a comparação por análise multivariada com os pontos irradiados do sarcófago mostrou que as peças pertenciam ao mesmo período histórico.

Em amostras alimentícias, resultados interessantes foram conseguidos com o emprego da XRF e quimiometria, como demonstrado por WALMSLEY e HASWELL [50]. Os autores analisaram amostras de vinhos e cafés por fluorescência de raios X com reflexão total (TXRF, do inglês Total Reflection X-ray Fluorescence) e PCA, com a primeira PC do modelo contendo 88% da variância. Para as amostras de vinho, produzidos todos com a mesma variedade de uva, os teores dos elementos K, Fe e Rb conseguiram separar os diversos tipos de vinho. Para os cafés, a PCA separou as amostras por fabricante, mas não por país de origem. Em 2005, a separação de óleos comestíveis foi obtida por BORTOLETO et al. [15] com irradiações das amostras in natura em um equipamento de XRF por apenas 100 s. Com 4 PC, as amostras foram agrupadas em função dos vegetais usados na produção (milho, canola, soja e girassol), devido aos diferentes ácidos graxos presentes em casa um dos tipos. Um modelo exclusivo para azeites de oliva foi capaz de separar o tipo extravirgem dos demais, uma vez que esses óleos são extraídos sem o uso de qualquer reagente, como a água, o que afeta o espalhamento da radiação de maneira diferenciada. Com essa informação, os autores mostraram ser possível reconhecer a fraude por adição de óleo de soja aos azeites extravirgens, uma vez que os modelos de PCA foram eficientes para separar tais amostras.

Uma centena de amostras comerciais de sucos de frutas em pó contendo ou não adoçantes artificiais em sua composição puderam ser discriminadas após uma rápida irradiação (100 s) e tratamento quimiométrico dos espectros de XRF [51]. Com 4 PC, 95% da variância pôde ser explicada e as amostras com adoçantes foram separadas devido ao elemento Ca e ao espalhamento da radiação, enquanto que o elemento Fe ajudou na separação daquelas que não continham adoçantes. Mais que isso, os compostos ciclamato e aspartame puderam ser discriminados pelo modelo, que se mostrou uma útil ferramenta para controle de qualidade em amostras de alimentos.

No ano de 2009, NECEMER et al. [52] demonstraram a capacidade de modelos de PCA construídos com dados de TXRF em discriminar diversos tipos de amostras de mel produzidas na Eslovênia. A investigação da origem botânica de 264 amostras foi possível graças aos teores dos elementos CI, K, Mn e Rb, responsáveis pela separação dos méis florais, de acácia, de castanheira e limoeiro, enquanto que os silvestres e oriundos de abeto não puderam ser separados. Características botânicas puderam ser exploradas pelo método de XRF com modelos de PCA para amostras de banana e cravos de diversas espécies [6]. No caso das bananas, um modelo foi construído com a região do espectro correspondente ao espalhamento da radiação, que é de 18 a 24 keV, para amostras in natura e secas. As 3 primeiras componentes, contendo 70% da variância, foram capazes de fornecer informações sobre espécie (PC1), umidade (PC2) e doçura das amostras (PC3). Para as sementes de flores, utilizou-se todo o espectro, sendo que na PC1 as características orgânicas das amostras se manifestaram, enquanto que na PC2, os elementos Ca e K colaboraram na separação das espécies. Algo notável no método é que, após a irradiação, as sementes foram plantadas e germinaram de forma similar àquelas que não haviam sido irradiadas, comprovando o caráter não destrutivo da técnica.

O uso de XRF para a quantificação de Sb em politereftalato de etileno (PET) de embalagens de águas e refrigerantes foi proposto por SHIMAMOTO *et al.* [53]. O elemento é normalmente empregado como catalisador em polimerização na forma de Sb₂O₃, sendo esse composto considerado como potencialmente carcinogênico para humanos. Além disso, a diferenciação de garrafas plásticas em função da quantidade de material reciclado foi investigada com o uso de PCA. Com o modelo, ficou clara uma

grande influência da região espectral correspondente ao espalhamento da radiação no agrupamento das amostras em duas classes correspondentes às empresas fabricantes dos refrigerantes (PC1 e PC2). Essa informação está relacionada com a composição das matérias primas empregadas. Já as PC3 e PC4 agrupam as garrafas pelo teor do elemento Fe, relacionado com a contaminação no processo de reciclagem, indicando que as amostras que contém o elemento devem possuir uma quantidade maior de polímero reaproveitado. ZUCCHI *et al.* [54] também estudaram o comportamento de bebidas refrigerantes e suas embalagens por XRF e quimiometria, mas dessa vez com o auxílio de radiação síncrotron, com as amostras sendo agrupadas em função de sua composição elementar. Um exemplo foi a separação das garrafas pela coloração verde ou incolor do PET.

Assim como a qualidade dos alimentos está diretamente relacionada com a boa saúde do consumidor, o uso de medicamentos adulterados pode ser uma fonte de problemas aos pacientes. O reconhecimento de marcadores inorgânicos para várias marcas comerciais e algumas falsificações de drogas para disfunção erétil foi obtido por ORTIZ et al. [55]. Com 94% da variância explicada pelas PC 1 e 2, o modelo discriminou as amostras originais das falsificadas devido aos elementos Ca e Ti, provavelmente oriundos de Ca₃(PO₄)₂ e TiO₂, que são usados como excipientes. Outro tipo de produto com capacidade de causar problemas de saúde são os cosméticos e, a fim de evitar riscos, foram criadas bases em pó denominadas minerais, livres de compostos químicos e não irritantes, sendo mais caras que as tradicionais. KULIKOV et al. [56] resolveram investigar a composição elementar desses produtos e, por meio de espectros de fluorescência de raios X de comprimento de onda dispersivo (WDXRF, do inglês Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence) e PCA, os autores puderam chegar à conclusão de que os elementos Mg e Ca foram determinantes na separação das classes. Esses elementos, provenientes de talco e giz, são mais comuns às bases tradicionais, não estando presente nas minerais. Dessa forma, o método proposto pode ser utilizado com uma alternativa rápida e eficiente de comparação entre cosméticos em pó.

Devido à capacidade da técnica de XRF em fornecer, de forma rápida, uma grande quantidade de informação, seu uso foi aplicado a amostras alimentícias [57], de

valor histórico, como cerâmicas [58], fósseis [59], azulejos de porcelana [60] e na caracterização de sítios arquitetônicos [61]; no controle de qualidade de tintas [18, 62] e óleos lubrificantes [63]; na classificação de polímeros [64, 65] e de solos [66, 67], em estudos forenses relacionados à falsificação de moedas [68] e drogas ilícitas [69], em agricultura [70], em medicina [71], entre outras.

2.2 - Regressão por quadrados mínimos parciais (PLS)

Alguns métodos proporcionam a construção de modelos de calibração, onde se estabelece uma relação quantitativa entre o conjunto das respostas fornecidas pelo equipamento utilizado e as propriedades de interesse das amostras. Um exemplo é a Regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS, do inglês Partial Least Square), que constrói inicialmente uma relação entre a matriz dos dados (X) e as propriedades de referência (matriz Y). A decomposição da matriz X é realizada de forma independente do vetor y, sendo que toda PC construída vai sofrer uma modificação de modo que exista a maior covariância entre X e y. Na PLS, as PC passam a ser denominadas variáveis latentes (LV, do inglês Latent Variable) [72]. Essa primeira etapa é a calibração, sendo que então se realiza a etapa de validação do modelo. Uma forma de se realizar a otimização do modelo é a validação cruzada, onde a calibração é repetida diversas vezes e, para cada uma das calibrações, é realizada a previsão de uma parte do conjunto original de calibração. Em outras palavras, uma ou mais amostras são retiradas e com o conjunto restante é feita a calibração, sendo que depois essas amostras retiradas são previstas pelo modelo criado. Isso é repetido para todas as amostras do conjunto de calibração. Assim, é possível realizar previsões para valores de amostras que não possuem uma classificação anterior [73, 74]. Com esse tratamento, a inserção de novas amostras no conjunto de calibração não deverá interferir significativamente no modelo de calibração, sendo, portanto, uma ferramenta importante em Química Analítica e também no controle de processos industriais [75].

A verificação de parâmetros em amostras alimentícias é uma das áreas exploradas por pesquisadores que empregam XRF e quimiometria. Em 2006, PEREIRA *et al.* [19] determinaram teores de Ca, Fe, K, Mg, Mn e Zn em variados chás com um

modelo de PLS construído com espectros das amostras in natura e concentrações elementares determinadas por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS, do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry) e espectrometria de absorção atômica com forno tubular na chama e aerossol térmico (TS-FF-AAS, do inglês Thermospray Flame Furnace AAS). Foram necessárias de 2 LV (K) a 5 LV (Fe) para que os elementos pudessem ser quantificados, com erros relativos de 7 a 36% e limites de detecção de 614 (Ca), 134 (Fe), 761 (K), 140 (Mg), 85 (Mn) e 1 mg/kg (Zn). O valor energético (VE) de farinhas e cereais matinais pôde ser determinado em concordância com os preceitos da química verde por meio de modelos quimiométricos [76]. Esse parâmetro, VE, é dado pela soma dos teores de carboidrato, proteína e gordura, que por sua vez são obtidos em métodos independentes, laboriosos e que requerem o uso de reagentes tóxicos e geram resíduos. Para o modelo de PLS foram usados espectros obtidos após a irradiação por 120 s das amostras trituradas e peneiradas (100 mesh), sendo o conjunto de calibração composto por 71 amostras e o de validação externa, por 24. Dessa forma, com 5 LV a calibração foi capaz de determinar os valores de VE com erros de previsão não superiores a 7%, que estão de acordo com as normas da ANVISA, que aceita erros inferiores a 20% para o parâmetro. Os mesmos autores utilizaram procedimento semelhante para determinar o VE de produtos vegetais secos como farinhas, féculas e germens de milho, soja, trigo, mandioca, entre outros produtos [77]. Nesse caso, os erros relativos não excederam a 14% e ficaram novamente dentro das recomendações da ANVISA. Espectros de EDXRF foram empregados para classificar amostras de cachaca em função de sua cor por PCA, além da calibração da acidez, teor alcoólico e de sacarose por PLS [78]. As determinações de sacarose em cachaça e sucos de caju proporcionaram erros de previsão menores que 3%, sendo uma alternativa aos métodos tradicionais, como a titulação, que consomem tempo e reagentes, por exemplo.

Motivados pelo fato do composto TiO_2 ser considerado um agente potencialmente carcinogênico, SCHWAB *et al.* [27] desenvolveram um método para a sua quantificação em pastas de dentes. Inicialmente, as amostras foram calcinadas a 800 °C e os teores do composto, determinados pelo método de PF. Com a finalidade de simplificar essa determinação, as amostras *in natura* foram irradiadas por 100 s e um modelo de PLS foi

construído com 8 LV. Esse número aparentemente elevado de LV foi capaz de associar informações do espalhamento da radiação, não considerando apenas as referentes ao pico de Ti, como ocorreria numa calibração univariada. Dessa forma, o pigmento pôde ser determinado com erro médio de 9,5% e frequência analítica de 24 determinações por hora. A variação de coloração no pigmento TiO₂, estimada em um teste que demora vários dias, pôde ser investigada de forma rápida por PLS [79]. Nesse estudo, as concentrações de Al, P, K, Fe, Si, Sb, Nb e S foram determinadas por XRF e, de posse desses valores, os modelos foram construídos. Por fim, ao se comparar os valores previstos com os valores medidos, um erro quadrático de 0,173 foi obtido, sendo compatível com aquele associado ao método padrão, de 0,2, indicando a viabilidade do modelo. Ainda no controle de qualidade de produtos industrializados, algumas propriedades de tintas e vernizes foram estudadas [80]. A densidade dos vernizes pôde ser calibrada na faixa de 0,88 a 0,92 g/cm⁻³, com erros absolutos de 0,0014 a 0,055 g/cm⁻³, enguanto que para as tintas, a viscosidade de Stormer foi determinada na faixa de 72 a 89 KU, com erros de 0,4 a 8 KU, sempre com grande influência da região do espalhamento.

O fato do elemento Cr apresentar sua toxicidade associada ao estado de oxidação faz com que não apenas a concentração total deva ser conhecida, mas sim a de suas duas espécies principais. A técnica de XRF normalmente não é capaz de promover tal especiação sem que as espécies sejam previamente separadas, mas o uso de ferramentas quimiométricas pôde auxiliar na quantificação simultânea, conforme demonstrado por OLIVEIRA *et al.* [81] Nesse caso, 3 LV foram necessárias tanto para o modelo do Cr^{3+} (82,47% da variância) e do Cr^{6+} (81,96%), com erros de validação externa inferiores a 10 e 6% e limites de detecção de 16,36 e 15,97 mg/kg, respectivamente. As regiões dos picos K α e K β do Cr e do espalhamento da fonte de raios X confeccionada em Rh foram determinantes para os modelos.

Para a avaliação da qualidade de solos é necessário se conhecer a biodisponibilidade dos nutrientes presentes, uma vez que isso afeta diretamente a eficiência das atividades agrícolas. Os macronutrientes C, Mg, N, Na e P fazem parte desses parâmetros e, para serem determinados, análises tediosas e caras são realizadas. Como alternativa, KANIU *et al.* [82] propuseram a calibração multivariada

por meio de espectros de XRF obtidos após irradiações por 200 s, sendo que os coeficientes de correlação para os modelos de PLS foram superiores a 0,9 e os erros de previsão, de 0,01% (N e Na), 0,05% (C), 0,08% (Mg) e 1,98 mg/kg (P). A comparação dos resultados obtidos para materiais de referência mostrou que não existiam diferenças significativas num nível de confiança de 95%. Estudos semelhantes foram desenvolvidos pelos autores para a calibração de micronutrientes (Cu, Fe e Zn) e de macronutrientes (NO_3^- , SO_4^{2-} e H₂PO₄⁻) [83, 84].

Os parâmetros de qualidade de cana de açúcar costumam ser determinados por meio do seu caldo, utilizando reagentes tóxicos e consumindo um tempo considerável para a análise. Com o uso de um equipamento portátil de XRF, 60 s de irradiação foram suficientes para a construção de modelos de PLS capazes de quantificar a porcentagem de sacarose, de fibra e o parâmetro POL (polarização) com erros médios relativos inferiores a 8%. A grande vantagem apresentada pelo método desenvolvido por MELQUIADES *et al.* [85] é que a aquisição dos dados pode ser realizada no campo, com a irradiação direta do caule da planta, sem qualquer etapa prévia de tratamento da amostra, sendo de grande valia para usinas de açúcar e álcool.

Outros estudos conseguiram correlacionar dados de XRF com o grau de doçura e rotação da luz polarizada em açúcares [20], com a taxa de inversão da sacarose [86], com a composição elementar de cimentos [87], materiais geológicos [88], com o teor de S em grafite [89] e em soluções aquosas e CaCO₃ sólido [90], metais em garrafas plásticas de PET [91], em ligas metálicas [92, 93], e soluções aquosas [94]. Além de PLS, existem outras ferramentas que podem ser utilizadas em calibração multivariada com XRF, como as redes neurais [95-97], mas, como não são assunto dessa tese de doutorado, não serão discutidas.

3 - Referências Bibliográficas

- 1. JENKIS, R. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. 2^ª ed., New York, Wiley-Interscience, 1999.
- 2. LIMA, R. S. L.; AFONSO, J. C. & PIMENTEL, L. C. F. "Raios-x: fascinação, medo e ciência". *Quim. Nova*, **32**(1): 263-270, 2009.
- **3.** INCZÉDY, J.; LENGYEL, T. & URE, A. M. Compendium of Analytical Nomenclature (definitive rules 1997) The Orange Book. 3^a ed., Oxford, Blackwell Science, 1998.
- **4.** JENKIS, R. & DE-VRIES, J. L. *Practical X-Ray Spectrometry*. 2^ª ed., New York, Springer-Verlag, 1970.
- **5.** BERTIN, E. P. *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis.* New York, Plenun Press, 1970.
- 6. ALEXANDRE, T. L. & BUENO, M. I. M. S. "Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry". *X-ray Spectrom.*, **35**(4): 257-260, 2006.
- CALZA, C.; ANJOS, M. J.; BUENO, M. I. M. S.; SOUZA, S. M.; BRANCALION-JR, A.; LIMA, T. A. & LOPES, R. T. "XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara pubic covers and pigments from the sarcophagus cartonage of an Egyptian mummy". *X-ray Spectrom.*, **36**(5): 348-354, 2007.
- 8. MANTLER, M. & SCHREINER, M. "X-ray Fluorescence spectrometry in art and archaeology". *X-Ray Spectrom.*, **29**(1): 3-17, 2000.
- **9.** SCHWAB, N. V. *Determinação de Dióxido de Titânio em Cremes Dentais por Fluorescência de Raios X e Calibração Multivariada*. Campinas, Instituto de Química Unicamp, 2011. Dissertação de mestrado, 68 p.
- **10.** VAN GYSEL, M.; LEMBERGE, P. & VAN ESPEN, P. "Description of compton peaks in energy-dispersive X-ray fluorescence spectra". *X-Ray Spectrom.*, **32**(2): 139-147, 2003.
- **11.** MIZUNO, Y. & OHMURA, Y. "Theory of X-ray raman scattering". *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**(2): 445-449, 1967.
- **12.** SUZUKI, T. "X-ray Raman scattering. Experiment I". *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**(5): 1139-1150, 1967.
- **13.** MOLT, K. & SCHRAMM, R. "Determination of light elements in organic liquid matrices by principal component regression in EDXRS using backscattered radiation". *X-Ray Spectrom.*, **28**(1): 59-63, 1999.
- **14.** SCHRAMM, R. "Chemometrics methods in energy dispersive X-ray fluorescence". *Anal. Chim. Acta*, **420**(2): 197-203, 2000.

- **15.** BORTOLETO, G. G.; PATACA, L. C. M. & BUENO, M. I. M. S. "A new application of X-ray scattering using principal component analysis classification of vegetable oils". *Anal. Chim. Acta*, **539**(1-2): 283-287, 2005.
- **16.** BORTOLETO, G. G.; BORGES, S. S. O. & BUENO, M. I. M. S. "X-ray scattering and multivariate analysis for classification of organic samples: A comparative study using Rh tube and synchrotron radiation". *Anal. Chim. Acta*, **595**(1-2): 38-42, 2007.
- BUENO, M. I. M. S.; CASTRO, M. T. P. O.; DE-SOUZA, A. M.; DE-OLIVEIRA, E. B. S. & TEIXEIRA, A. P. "X-ray scattering processes and chemometrics for differentiating complex samples using conventional EDXRF equipment". *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **78**(1-2): 96-102, 2005.
- **18.** VERBI, F. M.; PEREIRA-FILHO, E. R. & BUENO, M. I. M. S. "Use of X-ray scattering for studies with organic compounds: a case study using paints". *Microchim. Acta*, **150**(2): 131-136, 2005.
- **19.** PEREIRA, F. M. V.; PEREIRA-FILHO, E. R. & BUENO, M. I. M. S. "Development of a methodology for calcium, iron, potassium, magnesium, manganese and zinc quantification in teas using X-ray spectroscopy and multivariate calibration". *J. Agric. Food Chem.*, **54**(16): 5723-5730, 2006.
- **20.** GORAIEB, K.; ALEXANDRE, T. L. & BUENO, M. I. M. S. "X-ray spectrometry and chemometrics in sugar classification, correlation with degree of sweetness and specific rotation of polarized light". *Anal. Chim. Acta*, **595**(1-2): 170-175, 2007.
- 21. NAGATA, N. Uso de Métodos de Calibração Multivariada na Análise de Amostras de Interesse Industrial e Espécies de Importância Ambiental por Fluorescência de Raios-X. Campinas, Instituto de Química - Unicamp, 2001. Tese de doutorado, 174 p.
- 22. NAGATA, N. & BUENO, M. I. M. S. "Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementares na análise quantitativa por fluorescência de raios X". *Quim. Nova*, **24**(4): 531-539, 2001.
- **23.** PAVLINSKY, G. V.; DUKHANIN, A. Y.; BARANOV, E. O. & PORTNOY, A. Y. "Theory of the implementation of the fundamental parameter method for the X-ray fluorescence determination of low-atomic-number elements." *J. Anal. Chem.*, **61**(7): 654-661, 2006.
- 24. SHERMAN, J.; "The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures. *Spectrochim. Acta, Part B*, **7**: 283-306, 1955-1956.
- 25. SHIRAIWA, T. & FUJINO, N. "Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5**(10): 886-899, 1966.
- **26.** BILBREY, D. B.; BOGART, G. R.; LEYDEN, D. E. & HARDING, A. R. "Comparison of fundamental parameters programs for quantitative X-ray fluorescence spectrometry". *X-Ray Spectrom.*, **17**(2): 63-73, 1988.

- 27. SCHWAB, N. V.; DA-COL, J. A.; TERRA, J. & BUENO, M. I. M. S. "Fast direct determination of titanium dioxide in toothpastes by X-ray fluorescence and multivariate calibration". *J. Braz. Chem. Soc.*, **23**(3): 546-554, 2012.
- **28.** SITKO, R. "Correction of matrix effects via scattered radiation in X-ray fluorescence analysis of samples collected on membrane filters". *J. Anal. At. Spectrom.*, **21**(10): 1062-1067, 2006.
- 29. TEIXEIRA, A. P.; QUINTELLA, C. M.; KORN, M. G. A.; FERNANDES, A. P. & CASTRO, M. T. P. O. "Determinação de Mn e Zn em arroz empregando espectrometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva". *Quim. Nova*, **35**(6): 1133-1136, 2012.
- LARTIGUE, J.; MARTINEZ, T.; AVILA-PEREZ, P.; ZARAZUA, G. & TEJEDA, S. "EDXRF analysis of some samples of cigarette paper". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 273(3): 759-762, 2007.
- **31.** TIWARI, M. K.; SINGH, A. K. & SAWHNEY, K. J. S. "Analysis of stainless steel samples by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry". *Bull. Mater. Sci.*, **24**(6): 633-638, 2001.
- **32.** BAKAÇ, M. "Quantitative analysis of some elements in western Turkey soils by X-ray fluorescence spectrometry". *Instrum. Sci. Technol.*, **32**(5): 555-566, 2004.
- **33.** ENZWEILER, J. & VENDEMIATTO, M. A. "Analysis of sediments and soils by X-ray fluorescence spectrometry using matrix corrections based on fundamental parameters". *Geostand. Geoanal. Res.*, **28**(1): 103-112, 2004.
- **34.** HALL, G. S. & TINKLENBERG, J. "Determination of Ti, Zn, and Pb in lead-based house paints by EDXRF". *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**(7): 775-778, 2003.
- **35.** BECKHOFF, B.; KOLBE, M.; HAHN, O.; KARYDAS, A. G.; ZARKADAS, C.; SOKARAS, D. & MANTLER, M. "Reference-free x-ray fluorescence analysis of an ancient Chinese ceramic". *X-Ray Spectrom.*, **37**(4): 462-465, 2008.
- HURST, J. A.; VOLPATO, J. A. & O´DONNELL, G. E. "The determination of elements in welding fume by X-ray spectrometry and UniQuant". *X-Ray Spectrom.*, 40(2): 61-68, 2011.
- NARENDRANATH, S.; ATHIRAY, P. S.; SREEKUMAR, P.; KELLETT, B. J.; ALHA, L.; HOWE, C. J.; JOY, K. H.; GRANDE, M.; HUOVELIN, J.; CRAWFORD, I. A.; UNNIKRISHNAN, U.; LALITA, S.; SUBRAMANIAM, S.; WEIDER, S. Z.; NITTLER, L. R.; GASNAULT, O.; ROTHERY, D.; FERNANDES, V. A.; BHANDARI, N.; GOSWAMI, J. N.; WIECZOREK, M. A. & C1XS TEAM. "Lunar X-ray fluorescence observations by the Chandrayaan-1 X-ray Spectrometer (C1XS): Results from the nearside southern highlands". *Icarus*, **214**(1): 53-66, 2011.
- **38.** SHALTOUT, A. A.; MOHARRAM, M. A. & MOSTAFA, N. Y. "Wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis using fundamental parameter approach of *Catha edulis* and other related plant samples". *Spectrochim. Acta, Part B*, **67**: 74-78, 2012.

- **39.** FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S. & VOLPE, P. L. O. "Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial". *Quim. Nova*, **22**(5): 724-731, 1999.
- **40.** GELADI, P. "Chemometrics in spectroscopy. Part1. classical chemometrics". *Spectrochim. Acta, Part B,* **58**(5): 767-782, 2003.
- **41.** WOLD, S.; ESBENSEN, K. & GELADI, P. "Principal component analysis". *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2**(1-3): 37-52, 1987.
- **42.** MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYDENS, L. M. C.; DE-JONG, S.; LEWI, P. J. & SMEYERS-VERBEKE, J. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics Part A.* Amsterdam, Elsevier, 1997.
- **43.** REMOLÀ, J. A. "Chemometric characterization of 5th century A.D. amphoraproducing centres in the Mediterranean". *Talanta*, **40**(11): 1749-1757, 1993.
- 44. CALZA, C.; ANJOS, M. J.; BUENO, M. I. M. S.; LIMA, T. A. & LOPES, R. T. "EDXRF analysis of Marajoara pubic covers". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 263(1): 245-248, 2007.
- **45.** FREITAS, R. P.; CALZA, C.; LIMA, T. A.; RABELLO, A. & LOPES, R. T. "EDXRF and multivariate statistical analysis of fragments from Marajoara ceramics". *X-Ray Spectrom.*, **39**(5): 307-310, 2010.
- 46. BONA, I. A. T.; SARKIS, J. E. S.; SALVADOR, V. L. R.; SOARES, A. L. R. & KLAMT, S. C. "Análise arqueométrica de cerâmica tupiguarani da região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, usando fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)". *Quim. Nova*, **30**(4): 785-790, 2007.
- 47. ROSI, F.; BURNSTOCK, A.; VAN-DEN-BERG, K. J.; MILIANI, C.; BRUNETTI, B. G. & SGAMELLOTTI, A. "A non-invasive XRF study supported by multivariate statistical analysis and reflectance FTIR to assess the composition of modern painting materials". *Spectrochim. Acta, Part A*, **71**(5): 1655-1662, 2009.
- 48. SAWCZAK, M.; KAMIŃSKA, A.; RABCZUK, G.; FERRETTI, M.; JENDRZEJEWSKI, R. & ŚLIWIŃSKI, G. "Complementary use of the Raman and XRF techniques for non-destructive analysis of historical paint layers". *Appl. Surf. Sci.*, 255(10): 5542-5545, 2009.
- CALZA, C.; ANJOS, M. J.; SOUZA, S. M. F. M.; BRANCALION-JR, A. & LOPES, R. T. "X-ray microfluorescence with synchrotron radiation applied in the analysis of pigments from ancient Egypt". *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, **90**(1): 75-79, 2008.
- **50.** HASWELL, S. J. & WALMSLEY, A. D. "Multivariate data visualisation methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis". *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**(2): 131-134, 1998.
- SUSSULINI, A.; LIMA, A. G.; FIGUEIREDO, E. C.; FERNANDES, H. L.; PINHEIRO, S. C. L.; BUENO, M. I. M. S. & PEREIRA, F. M. V. "X-ray scattering information of ED-XRF technique for powdered fruit juice mixes". *X-Ray Spectrom.*, 38(3): 254-257, 2009.

- NECEMER, M.; KOSIR, I. J.; KUMP, P.; KROPF, U.; JAMNIK, M.; BERTONCELJ, J.; OGRINC, N. & GOLOB, T. "Application of total reflection X-ray spectrometry in combination with chemometric methods for determination of the botanical origin of Slovenian honey". *J. Agr. Food. Chem.*, 57(10): 4409-4414, 2009.
- 53. SHIMAMOTO, G. G.; KAZITORIS, B.; LIMA, L. F. R.; ABREU, N. D.; SALVADOR, V. T.; BUENO, M. I. M. S.; CASTRO, E. V. R.; FILHO, E. A. S. & ROMÃO, W. "Quantificação de antimônio em garrafas de politereftalato de etileno (PET) brasileiras por fluorescência de raios-X e avaliação quimiométrica para verificar a presença de PET reciclado através do teor de ferro". *Quim. Nova*, 34(8): 1389-1393, 2011.
- **54.** ZUCCHI, O. L. A. D.; MOREIRA, S.; SALVADOR, M. J. & SANTOS, L. L. "Multielement analysis of soft drinks by X-ray fluorescence spectrometry". *J. Agric. Food Chem.*, **53**(20): 7863-7869, 2005.
- 55. ORTIZ, R. S.; MARIOTTI, K. C.; SCHWAB, N. V.; SABIN, G. P.; ROCHA, W. F. C.; CASTRO, E. V. R.; LIMBERGER, R. P.; MAYORGA, P.; BUENO, M. I. M. S. & ROMÃO, W. "Fingerprinting of sildenafil citrate and tadalafil tablets in pharmaceutical formulations via X-ray fluorescence (XRF) spectrometry". *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 58: 7-11, 2012.
- **56.** KULIKOV, E.; LATHAM, K. & ADAMS, M. J. "Classification and discrimination of some cosmetic face powders using XRF spectrometry with chemometric data analysis". *X-Ray Spectrom.*, **41**(6): 410-415, 2012.
- **57.** ENRICH, C.; BOEYKENS, S.; CARACCIOLO, N.; CUSTO, G. & VÁSQUEZ, C. "Honey characterization by total reflection x-ray fluorescence: evaluation of environmental quality and risk for the human health". *X-Ray Spectrom.*, **36**(4): 215-220, 2007.
- RAVISANKARA, R.; CHANDRASEKARANB, A.; KIRUBAC, S.; RAGHUD, Y.; PRASADE, M. V. R.; SATPATHYE, K. K. & MAHESWARANF, C. "Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) analysis of some anicent potteries of Tamilnadu". Arch. Appl. Sci. Res., 3(1): 289-295, 2011.
- **59.** THOMAS, D. B. & CHINSAMY, A. "Chemometric analysis of EDXRF measurements from fossil bone". *X-Ray Spectrom.*, **40**(6): 441-445, 2011.
- 60. DENECKERE, A.; DE-VRIES, L.; VEKEMANS, B.; VAN-DE-VOORDE, L.; ARIESE, F.; VINCZE, L.; MOENS, L. & VANDENABEELE, P. "Identification of inorganic pigments used in porcelain cards based on fusing Raman and X-ray fluorescence (XRF) data". *Appl. Spectros.*, 65(11): 1281-1290, 2011.
- DONAIS, M. K.; WOJTAS, S.; DESMOND, A.; DUNCAN, B. & GEORGE, D. B. "Differentiation of hypocaust and floor tiles at Coriglia, Castel Viscardo (Umbria, Italy) using principal component analysis (PCA) and portable X-ray fluorescence (XRF) spectrometry". *Appl. Spectros.*, 66(9): 1005-1012, 2012.
- **62.** PEREIRA, F. M. V. & BUENO M. I. M. S. "Evaluation of varnish and paint films using digital image processing, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, and chemometric tools". *J. Coat. Technol. Res.*, **6**(4): 445-455, 2009.

- **63.** ANGEYO, K. H.; GARI, S.; MANGALA, J. M. & MUSTAPHA, A. O. "Principal component analysis-assisted energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy for non-invasive quality assurance characterization of complex matrix materials". *X-Ray Spectrom.*, **41**(5): 321-327, 2012.
- VÁZQUEZ, C.; BOEYKENS, S. & BONADEO, H. "Total reflection X-ray fluorescence polymer spectra: classification by taxonomy statistic tools". *Talanta*, 57(6): 1113-1117, 2002.
- **65.** BOEYKENS, S. & VÁZQUEZ, C. "Preliminary classification of polymers by using total-reflection X-ray fluorescence spectra". *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**(8): 1189-1192, 2004.
- **66.** CUSTO, G.; BOEYKENS, S.; CICERONE, D. & VÁZQUEZ, C. "Combining XRF analysis and chemometric tools for a preliminary classification of argentine soils". *X-Ray Spectrom.*, **31**(2): 132-135, 2002.
- **67.** SINGH, V.; AGRAWAL, H. M.; JOSHI, G. C.; SUDERSHAN, M. & SINHA, A. K. "Elemental profile of agricultural soil by EDXRF technique and use of the principal component analysis (PCA) method to interpret the complex data". *Appl. Radiat. Isto.*, **69**(7): 969-974, 2011.
- **68.** HIDA, M.; SATO, H.; SUGAWARA, H. & MITSUI, T. "Classification of counterfeit coins using multivariate analysis with X-ray diffraction and X-ray fluorescence methods". *Forensic Sci. Int.*, **115**(1-2): 129-134, 2001.
- 69. ROMÃO, W.; LALLI, P. M.; FRANCO, M. F.; SANVIDO, G.; SCHWAB, N. V.; LANARO, R.; COSTA, J. L.; SABINO, B. D.; BUENO, M. I. M. S.; SA, G. F.; DARODA, R. J.; SOUZA, V. & EBERLIN, M. N. "Chemical profile of metachlorophenylpiperazine (m-CPP) in ecstasy tablets by easy ambient sonic-spray ionization, X-ray fluorescence, ion mobility mass spectrometry and NMR". *Anal. Bioanal. Chem.*, 400(9): 3053-3064, 2011.
- **70.** PEREIRA, F. M. V. & MILORI, D. M. B. P. "Investigation of the stages of citrus greening disease using micro synchrotron radiation X-ray fluorescence in association with chemometric tools". *J. Anal. At. Spectrom.*, **25**(3): 351-355, 2010.
- 71. HERNÁNDEZ-CARABALLO, E. A.; RIVAS, F.; PÉREZ, A. G. & MARCÓ-PARRA, L. M. "Evaluation of chemometric techniques and artificial neural networks for cancer screening using Cu, Fe, Se and Zn concentrations in blood serum". *Anal. Chim. Acta*, 533(2): 161-168, 2005.
- 72. OTTO, M. *Chemometrics*. Weinheinm, Wiley, 1999.
- **73.** MARTENS, H. & NAES, T. *Multivariate Calibration*. New York, Jonh Wiley & Sons, 1996.
- 74. GELADI, P. & KOWALSKI, B. R. "Partial least-squares regression: a tutorial". *Anal. Chim. Acta*, **185**: 1-17, 1986.
- 75. BEEBE, K. R.; PELL, R. J. & SEASHOLTZ, M. B. *Chemometrics: A Practical Guide.* New York, John Wiley & Sons, 1998.

- **76.** TERRA, J.; ANTUNES, A. M.; BUENO, M. I. M. S. & PRADO, M. A. "Um método verde, rápido e simples para determinar o valor energético de farinhas e cereais matinais". *Quim. Nova*, **33**(5): 1098-1103, 2010.
- 77. TERRA, J.; ANTUNES, A. M.; PRADO, M. A. & BUENO, M. I. M. S. "Energy value determinations of industrialized foods: the potential of using X-ray spectroscopy and partial least squares". *X-Ray Spectrom.*, **39**(3): 167-175, 2010.
- ALEXANDRE, T. L.; GORAIEB, K. & BUENO, M. I. M. S. "Quality control of beverages using XRS allied to chemometrics: determination of fixed acidity, alcohol and sucrose contents in Brazilian cachaça and cashew juice". *X-Ray Spectrom.*, 39(4): 285-290, 2010.
- **79.** MAJCEN, N.; RIUS, F. X. & ZUPAN, J. "Linear and non-linear multivariate analysis in the quality control of industrial titanium dioxide white pigment". *Anal. Chim. Acta*, **348**(1-3): 87-100, 1997.
- **80.** PEREIRA, F. M. V. & BUENO, M. I. M. S. "Calibration of paint and varnish properties: potentialities using X-ray spectroscopy and partial least squares". *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **92**(2): 131-137, 2008.
- **81.** OLIVEIRA, L.; ANTUNES, A. M. & BUENO, M. I. M. S. "Direct chromium speciation using X-ray spectrometry and chemometrics". *X-Ray Spectrom.*, **39**(4): 279-284, 2010.
- 82. KANIU, M. I.; ANGEYO, K. H.; MWALA, A. K. & MANGALA, M. J. "Direct rapid analysis of trace bioavailable soil macronutrients by chemometrics-assisted energy dispersive X-ray fluorescence and scattering spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **729**: 21-25, 2012.
- KANIU, M. I.; ANGEYO, K. H.; MANGALA, M. J.; MWALA, A. K. & BARTILOL, S. K. "Feasibility for chemometric energy dispersive X-ray fluorescence and scattering (EDXRFS) spectroscopy method for rapid soil quality assessment". *X-Ray Spectrom.*, 40(6): 432-440, 2011.
- KANIU, M. I.; ANGEYO, K. H.; MWALA, A. K. & MWANGI, F. K. "Energy dispersive X-ray fluorescence and scattering assessment of soil quality via partial least squares and artificial neural networks analytical modeling approaches". *Talanta*, 98: 236-240, 2012.
- MELQUIADES, F. L.; BORTOLETO, G. G.; MARCHIORI, L. F. S. & BUENO, M. I. M. S. "Direct determination of sugar cane quality parameters by X-ray spectrometry and multivariate analysis". *J. Agric. Food Chem.*, 60(43): 10755-10761, 2012.
- **86.** GORAIEB, K.; ALEXANDRE, T. L. & BUENO, M. I. M. S. "Sucrose inversion monitored by x-ray scattering and chemometrics". *X-Ray Spectrom.*, **36**(4): 241-246, 2007.
- GORAIEB, K.; LOPES, A. S.; SATO, C. A.; SEGATELLI, M. G.; SILVA, V. P.; VERZOTO, J. C.; BUENO, M. I. M. S. "Characterization of Portland cements by Xray spectrometry allied to chemometrics". *J. Chemom.*, 20(11-12): 455-463, 2006.

- ADAMS, M. J. & ALLEN, J. R. "Quantitative X-ray fluorescence analysis of geological materials using partial least-squares regression". *Analyst*, **123**(4): 537-541, 1998.
- **89.** SWERTS, J.; ESPEN, P. V. & GELADI, P. "Partial least squares techniques in the energy-dispersive x-ray fluorescence determination of sulfur-graphite mixtures". *Anal. Chem.*, **65**(9): 1181-1185, 1993.
- **90.** MOLT, K. & SCHRAMM, R. "Application of factor analysis in EDXRF". *Fresen. J. Anal. Chem.*, **359**(1): 61-66, 1997.
- **91.** ROMÃO, W.; FRANCO, M. F.; BUENO, M. I. M. S.; EBERLIN, M. N. & DE-PAOLI, M. A. "Analysing metals in bottle-grade poly(ethylene terephthalate) by X-ray fluorescence spectrometry". *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**(5): 2993-3000, 2010.
- **92.** WANG, Y.; ZHAO, X. & KOWALSKI, B. R. "X-Ray Fluorescence Calibration with Partial Least-Squares". *Appl. Spectrosc.*, **44**(6): 998-1002, 1990.
- **93.** ADAMS, M. J. & ALLEN, J. R. "Variable selection and multivariate calibration models for X-ray fluorescence spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**(2): 119-124, 1998.
- **94.** LEMBERGE, P. & VAN-ESPEN, P. J. "Quantitative Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of Liquids Using Partial Least-Squares Regression". *X-Ray Spectrom.*, **28**(2): 77-85, 1999.
- **95.** FACCHIN, I.; MELLO, C.; BUENO, M. I. M. S. & POPPI, R. J. "Simultaneous determination of lead and sulfur by energy-dispersive x-ray spectrometry. Comparison between artificial neural networks and other multivariate calibration methods". *X-Ray Spectrom.*, **28**(3): 173-177, 1999.
- **96.** SCHIMIDT, F.; BUENO, M. I. M. S. & POPPI, R. J. "Aplicação de alguns modelos quimiométricos à espectroscopia de fluorescência de raios X de energia dispersiva". *Quim. Nova*, **25**(6): 949-956, 2002.
- **97.** SCHIMIDT, F.; CORNEJO-PONCE, L.; BUENO, M. I. M. S. & POPPI, R. J. "Determination of some rare earth elements by EDXRF and artificial neural networks". *X-Ray Spectrom.*, **32**(6): 423-427, 2003.

CAPÍTULO 2

ANÁLISE EXPLORATÓRIA DA PRESENÇA DE ELEMENTOS TÓXICOS EM MATERIAL ESCOLAR POR XRF

Parte das informações deste capítulo consta do seguinte artigo científico:

DA-COL, J. A.; SANCHEZ, R. O.; TERRA, J. & BUENO, M. I. M. S. "Análise exploratória rápida e não destrutiva (*screening*) da presença de elementos tóxicos em material escolar por Fluorescência de Raios X". *Quim. Nova*, no prelo.

Capítulo 2 - Análise exploratória da presença de elementos tóxicos em material escolar por XRF

1 - Objetivos Específicos

O objetivo desse capítulo é avaliar a capacidade de obter informações qualitativas da XRF para realizar uma análise exploratória da composição elementar das amostras de material escolar. Além disso, com o método de PF, estimar as concentrações desses elementos e comparar os valores com aqueles indicados na legislação. Dessa forma, seria possível inferir, de forma rápida e não destrutiva, a presença de elementos possivelmente tóxicos ou que representariam risco às crianças em produtos como giz de cera, massa de modelar e tinta guache.

2 - Revisão Bibliográfica

É importante salientar que na infância, essa importante fase da vida, os cuidados com possíveis contaminações por metais tóxicos devem ser redobrados, pois problemas sérios e irreversíveis podem acontecer [1]. Isso foi demonstrado, por exemplo, por MOREIRA e MOREIRA [2], em estudo que comprovou a associação de níveis crescentes de Pb com a redução de peso, altura e circunferência do tórax. Além dos efeitos acima, vários sistemas do organismo podem ser afetados, como o auditivo, onde se estima que uma variação de concentração do metal no sangue de 6,2 para 18,6 µg/dL pode levar a uma diminuição de 2 dB na audição em todas as frequências.

Na maioria dos casos, água e alimentos contaminados são as fontes mais expressivas de contaminação de crianças por metais tóxicos, assim como objetos que possam ser levados à boca ou ingeridos. Pirulitos vendidos na cidade de Oklahoma, Estados Unidos, possuíam teores de Pb acima dos permitidos pela FDA (*US Food and Drug Administration*) e a ingestão de menos de uma unidade do produto poderia exceder a ingestão máxima aceitável para o metal no dia [3]. A corrosão de encanamentos antigos, que contém metais tóxicos em sua composição, também é um exemplo de risco para crianças, uma vez que a água das torneiras pode ser contaminada e, então, consumida por todos os membros da família [4].

Nesse contexto, os materiais escolares podem ser levados à boca ou ser engolidos e sua investigação é algo bastante relevante. A procura nas bases de dados

Web of Science, Scopus e Scifinder pelas palavras-chave "material escolar" (school supply), "giz de cera" (crayon), "massa de modelar" (modeling clay) e "tinta guache" (gouache), não gerou muitas respostas, principalmente com relação a análises elementares ou inorgânicas. Porém, esse assunto já despertava interesse na comunidade científica em meados do século passado. No ano de 1949, a revista da Associação Médica Americana, na seção intitulada "Current comment", tentava tranquilizar as mães sobre o suposto perigo causado pela ingestão de giz de cera por seus filhos. No mesmo texto, ainda que se apontasse a presença de metais tóxicos em pigmentos, como o verde de cromo, estudos demonstravam que esses contaminantes não estariam completamente disponíveis no organismo, já que suas matrizes não eram digeríveis ou solubilizáveis durante a passagem pelo trato digestório [5]. Em 1953, a mesma revista trazia, na seção "Queries and minor notes", a resposta a uma questão enviada por uma médica da Califórnia, onde se discutia o eventual risco de desenvolvimento de metemoglobinemia guando se mastigam gizes contendo anilinas [6]. O assunto reaparece em 1965 na seção "Current practices. Any questions?", da Revista Médica Britânica, que explica que o aparecimento de efeitos tóxicos após a ingestão de giz de cera é bastante incomum, pois normalmente há menos de 0,5% de corante por unidade [7].

Mais recentemente, em 1981, KANIWA *et al.* [8] estudaram a presença de Pb em produtos japoneses como tintas, tintas que recobrem lápis, aquarelas e giz de cera por espectrometria de absorção atômica (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*). As análises foram baseadas no limite norte-americano estabelecido à época, que era de 0,06 g/100g de Pb. Cerca de 33% das tintas estudadas, além de 6% das aquarelas e também dos lápis, apresentaram valores superiores ao recomendado. Para as amostras de giz de cera verificadas, não foram encontrados problemas. Estudo semelhante foi realizado no Brasil no início da década de 1990, quando foram avaliados os níveis de Cd e Pb em tintas, borrachas, lápis, giz de cera, giz de lousa e colas. Por falta de valores de comparação para esses materiais, foram utilizadas referências para alimentos, de 0,05 a 2,00 e 0,20 a 1,0 mg/kg para Cd e Pb, respectivamente. Ao final, 45% das amostras estavam em desacordo com os limites para Pb e 9%, para Cd, o que levou os autores a apontar a necessidade de uma regulamentação nessa área [9].

Na Espanha, GUERRERO et al. [10] analisaram tintas para pintura com os dedos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CVAAS, do inglês Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry) e espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos (HG-AAS, do inglês Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry) e encontraram teores preocupantes para Ba, Cd e Pb nas amostras da cor verde. A análise por ativação por nêutrons (INAA, do inglês Instrumental Neutron Activation Analysis) de grafites usados como matéria prima na fabricação de lápis no Egito mostrou que algumas amostras apresentavam teores de Cr. Ni, Th e U que poderiam representar risco a crianças pelo contato direto a que estão submetidas. As faixas de concentração encontradas para os elementos foram 7,01 a 106,0 mg/kg (Cr), 0,34 a 22,37 mg/kg (Ni), 1,59 a 8,42 mg/kg (Th) e 2,35 a 19,00 mg/kg (U) [11]. O registro mais recente encontrado sobre análise de material escolar trata da aplicação de um método que associa digestão em forno de micro-ondas e ICP OES para a determinação de contaminantes inorgânicos em colas coloridas. Os autores conseguiram obter recuperações médias de 80 a 106% para 14 elementos em ensaios de adição e recuperação, além de adequados resultados para a análise de materiais certificados de referência de polímeros. Os valores elementares mostraram que a manipulação das amostras comerciais de colas não representa perigo para as crianças [12].

Pela escassez de referências para material escolar e pelo fato de que os produtos massa de modelar, tinta guache e giz de cera também podem ser utilizados em atividades lúdicas por crianças que ainda não atingiram a idade escolar, o termo brinquedo foi igualmente pesquisado. Um bom exemplo é o diagnóstico de intoxicação por Pb de uma criança de 4 anos após a ingestão de uma medalha vendida em máquina de brinquedos. A análise elementar do objeto indicou a presença de 38% em massa do metal, o que foi suficiente para elevar sua concentração no sangue em 12 vezes acima do valor considerado normal e gerar um estado anêmico no paciente [13]. Na Índia, brinquedos de PVC continham teores de Cd e Pb acima dos limites indicados pela Agência de Proteção Ambiental do governo norte americano. As amostras foram calcinadas, digeridas com HNO₃ e H_2O_2 em bloco digestor e analisadas por

espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS, do inglês Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry), com 5 delas apresentando concentrações de Pb entre 878 e 2104 mg/kg. Esses valores estão acima do limite máximo recomendado pela United States Environmental Protection Agency (EPA) para brinquedos que sejam pintados, que é de 0,06 g/100g, e a eventual lixiviação dos metais tóxicos poderia representar um risco às crianças [14]. Em procedimento semelhante, que utiliza digestão das amostras e detecção por FAAS, o mesmo limite foi levado em consideração no estudo das tintas utilizadas em produtos sazonais fabricados na China e comercializados nos EUA, como dentaduras postiças para uso no Halloween e canetas decoradas com a figura do Papai Noel. Nesse caso, 13% das amostras possuíam níveis superiores ao recomendado, indicando um potencial risco com o uso desses produtos temáticos [15]. SINDIKU e OSIBANJO [16] mapearam a qualidade de uma série de bringuedos importados para a Nigéria com a mesma filosofia de análise. Nesse caso, foram determinados os elementos Cd (0,15 a 9,55 mg/kg), Cr (1,30 a 394,50 mg/kg), Ni (5,9 a 1911 mg/kg) e Pb (28,5 a 12600 mg/kg), sendo que várias amostras não poderiam ser consideradas seguras não só para as crianças, mas também para o meio ambiente quando fossem descartadas. Por meio de um planejamento experimental, MALAXECHEVARRIA e MILLÁN [17] otimizaram um procedimento para análise de vários plásticos por mineralização em bloco digestor seguido de deteccão por FAAS. Nesse caso, um material certificado de referência foi empregado e, com uma massa de apenas 0,2 g de amostra, recuperações de 101,3% foram obtidas para Cd, com limite de detecção de 0,23 mg/kg. O método foi aplicado na análise de brinquedos de polipropileno e o elemento não foi detectado nesses materiais.

Como indicativo da importância da investigação da qualidade de brinquedos, a Comissão Europeia, por meio de seu programa *International Measurement Evaluation Program* (IMEP), criou o IMEP-24, um ensaio interlaboratorial para avaliação de contaminação elementar em brinquedos [18]. O programa está baseado na norma EN 71-3:1994, que estabelece teores máximos para a migração de As (25 mg/kg), Ba (1000 mg/kg), Cd (75 mg/kg), Cr (60 mg/kg), Hg (60 mg/kg), Pb (90 mg/kg), Sb (60 mg/kg) e Se (500 mg/kg) em brinquedos. Os valores obtidos entre os laboratórios

apresentaram alta variação, mas dentro de uma distribuição normal, e um cuidado maior foi recomendado para a etapa de amostragem e preparo das amostras. Com isso, o percentual de classificações de materiais inadequados como adequados, que foi de 28%, poderia ser menor.

A técnica de XRF também foi utilizada na análise de brinquedos. No ano de 1993, ADELANTADO et al. [19] determinaram As(III), Ba, Cd, Hg, Pb e Sb(III) após uma etapa de mineralização das amostras. Inicialmente, o material plástico sofreu fusão alcalina com NaOH em um cadinho de prata e o fundido foi dissolvido com água quente. A adição de soluções de Fe³⁺, dietilditiocarbamato de sódio e rodizonato de sódio provocou a precipitação dos metais que, após filtração, foram determinados simultaneamente. As faixas obtidas para os elementos nas amostras foram: 15 a 210 mg/kg (As), 31 a 5100 mg/kg (Ba), 7,5 a 28,0 mg/kg (Cd), 1,23 a 1,96 mg/kg (Hg), 1,09 a 230 mg/kg (Pb) e 20,0 a 40 mg/kg (Sb). Os resultados apresentaram concordância com aqueles obtidos pela técnica de AAS, não diferindo significativamente. Outra opção é o uso de equipamentos portáteis, como demonstrado por KUNIMURA e KAWAI [20]. Com um espectrômetro de TXRF, os autores investigaram soluções de lixiviação de bringuedos em busca de metais tóxicos. Para tanto, um fragmento de 0,1 g de um carrinho plástico foi imerso por 2 h em 400 µL de solução 1 mol/L de HNO₃. O sobrenadante foi pipetado e deixado secar sobre uma superfície óptica, quando foi realizada a irradiação e a identificação de Pb no bringuedo.

Preocupados com a qualidade dos brinquedos oferecidos às crianças em creches de Las Vegas, EUA, GREENWAY e GERSTENBERGER [21] visitaram dois estabelecimentos tidos como típicos e coletaram 535 amostras, como formas simples (blocos de montar, figuras de animais, alfabeto, números e formas geométricas), animais (vacas, cavalos, leões e dinossauros), alimentos de plástico (frutas, vegetais, pão, pizza) e carrinhos, aviões e bonecas. As amostras foram irradiadas com um equipamento portátil por 10 s, seguindo as especificações do fornecedor. Ao final das análises, 5% dos brinquedos apresentaram teores de Pb superiores a 600 mg/kg, que é o valor limite recomendado pela *US. Consumer Protection Safety Commission* (CPSC). Além disso, os autores puderam observar que a maior parte das amostras com problemas era confeccionada em PVC e/ou de cor amarela em comparação a outros
tipos de plástico e cores. De forma semelhante, RENSING *et al.* [22] utilizaram um equipamento manual de FRX para a detecção e quantificação em amostras diversas. Por meio de um estudo de otimização da geometria, ou seja, relacionado aos ângulos e à colimação do feixe incidente da fonte e dos fótons gerados pelo analito e recebidos pelo detector, as melhores condições de medida puderam ser obtidas. Com isso, Pb foi quantificado em sapatos, cintos, cerâmicas e brinquedos.

Um estudo recém-publicado sintetiza essa preocupação ao realizar uma avaliação dos trabalhos sobre brinquedos na literatura e, ao final, faz uma importante recomendação sobre o assunto. Após discutir aspectos sobre as principais vias de contaminação para cada material (ingestão, absorção pela pele ou por inalação), da biodisponibilidade, dos limites estabelecidos pela legislação e dos principais métodos de análise, aponta uma estratégia de investigação baseada em duas etapas. Inicialmente, uma análise preliminar rápida e com capacidade de detectar teores totais pode ser empregada para discriminar os brinquedos pela sua eventual periculosidade. Então, no caso de concentrações que sejam maiores que os limites da legislação, análises sobre a biodisponibilidade do contaminante seriam realizadas, fornecendo uma informação mais completa sobre o produto [23].

Alguns estudos do gênero também foram realizados no Brasil. No ano de 2009, foram analisados brinquedos confeccionados em PVC (bichinhos e bonecos) comercializados na fronteira do Brasil com o Paraguai e também no comércio popular de São Paulo. Por meio de técnicas como XRF, INAA e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), foi comprovada a contaminação de algumas amostras pelos elementos Ba, Pb e Th. O elemento radioativo Th, que foi determinado em uma amostra com concentração de 40 µg/kg, não é permitido segundo normas da Comissão Nacional de Energia Nuclear e da Agência Internacional de Energia Atômica. Além dos metais, o composto orgânico dibutilftalato também foi detectado nas amostras. Os ftalatos apresentam a capacidade de tornar os polímeros mais flexíveis e são muito empregados como plastificantes. Porém, são classificados como prováveis agentes carcinogênicos, causando danos ao fígado, rins, pulmões e sistema reprodutivo [24]. No mesmo ano, CORAZZA *et al.* [25] determinaram teores preocupantes para Co, Cr e Ni em kits de maquiagem infantil por meio do uso de

digestão por radiação micro-ondas e GFAAS. Segundo norma da Comunidade Europeia, o valor máximo para os metais nesses materiais não deve exceder 5 mg/kg, porém o limite foi superado em 27% das amostras para Ni, 54% para Cr e 10% para Co. Além dessas informações, os pesquisadores puderam verificar que as maquiagens em pó, como sombras para os olhos, continham os maiores níveis de metais, enquanto que aqueles mais cremosos, como batons, representavam um menor risco de contaminação. GODOI et al. [26] quantificaram elementos tóxicos em carrinhos e blocos de montar plásticos adquiridos no mercado informal. As amostras foram analisadas com a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) e os teores dos metais foram compatíveis com aqueles determinados por ICP OES. Com essa estratégia, foram quantificados Ba (311 mg/kg), Cd (61 a 398 mg/kg), Cr (90,3 a 2770 mg/kg) e Pb (547 a 15700 mg/kg). Para afirmar que as amostras poderiam representar um risco à saúde, foi usada como referência a norma ABNT NBR NM 300, regulamentada em 2005 pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro). Essa norma torna obrigatória a certificação de todo brinquedo comercializado no Brasil, independente de ter sido fabricado no país ou ter sido importado [27].

A certificação de brinquedos tem como intenção evitar eventuais riscos que possam surgir pelo seu uso normal ou indevido. Os principais ensaios realizados são os de impacto, queda, mordida, tração, composição química, inflamabilidade e ruído [27]. Atendendo aos requisitos da legislação, os fabricantes recebem o Certificado de Conformidade e podem utilizar o selo de qualidade do Inmetro em seus produtos. Com relação à composição, os ensaios químicos visam identificar e quantificar elementos nocivos à saúde. A norma estabelece, por exemplo, os limites máximos de elementos tóxicos que podem estar presentes nos brinquedos (Tabela 1) [28].

Para fins legais, o Inmetro define, no item 3.52 da norma NM 300/2002, que brinquedo é "qualquer material projetado, ou claramente destinado, para o uso de brincadeiras por crianças menores de 14 anos de idade". Essa definição é bastante próxima daquela encontrada na portaria 188/2007 para materiais escolares: "quaisquer objetos ou materiais projetados para uso por crianças menores de 14 anos em atividades educativas em grupos ou individuais". Essa semelhança pode causar ambiguidade na interpretação da norma NM 300/2002 para itens como massa de

modelar, giz de cera e guache que, além de serem utilizados em atividades escolares, devido a aplicações didáticas e pedagógicas, também podem ser classificados como brinquedos.

Tabela 1. Concentração máxima permitida pela norma ABNT NBR NM 300 para elementos potencialmente tóxicos em brinquedos (g/100g).

Elemento	Valor máximo permitido
Antimônio	0,0060
Arsênio	0,0025
Bário	0,1000
Cádmio	0,0075
Chumbo	0,0090
Cromo	0,0060
Mercúrio	0,0060
Selênio	0,0500

A dupla aplicação poderia fazer com que os ensaios de segurança não fossem realizados, já que materiais escolares ficariam isentos de certificação até o início do ano de 2013 [28]. Porém, recentemente, o Inmetro e o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior publicaram uma portaria indicando que a certificação de materiais escolares no país também passará a ser compulsória [29].

Vale lembrar que, no processo de fabricação de brinquedos e materiais escolares, vários aditivos, que podem conter elementos tóxicos, são acrescentados às matrizes podendo causar intoxicação às crianças em caso de ingestão acidental do produto ou de parte dele.

3 - Parte Experimental

3.1 - Amostras de material escolar

Neste estudo, foram utilizadas diferentes amostras de giz de cera, tinta guache e massa de modelar adquiridas em papelarias da cidade de Campinas, SP. Os códigos das marcas para cada um dos materiais, suas cores e o número total de amostras utilizadas são informados na Tabela 2.

Tabela 2. Marcas, cores e número total de amostras de giz de cera, tinta guache e massa de modelar utilizadas no estudo.

Material		Giz d	e cera	a	Tinta guache			ne	Massa de modelar		
Marcas	GA	GB	GC	GD	TA	ΤВ	тс	TD	MA	MB	MC
Azul	Х	Х	Х	х	Х	Х	Х	Х	х	х	х
Amarela	х	Х	Х	х	х	Х	Х	Х	х	х	х
Branca	-	-	-	-	х	Х	Х	Х	х	х	х
Laranja	х	Х	Х	х	-	-	-	-	х	х	х
Preta	-	-	-	-	х	Х	Х	Х	х	х	х
Verde	х	Х	х	х	х	Х	Х	х	х	Х	х
Vermelha	х	Х	х	х	х	Х	Х	х	х	Х	х
Roxa	Х	Х	Х	х	-	-	-	-	-	-	-
Total de amostras	24				2	4			21		

Para cada amostra, foram preparadas 3 celas de XRF. As peças de giz de cera e de massa de modelar foram divididas em 3 cilindros de 1 cm cada, tendo sido polida a base do giz, antes da obtenção do espectro (Figura 8).

O polimento do giz de cera foi necessário para remover pequenas fraturas e imperfeições que ocorreram após o fracionamento, devido a sua característica mais quebradiça que a massa de modelar. Para a tinta guache, cerca de 5 mL foram transferidos para cada cela após homogeneização com bastão de vidro.



Figura 8. Esquema de corte das amostras de giz de cera e massa de modelar para acomodação na cela de análise do espectrômetro de FRX.

3.2 - Condições de irradiação

Para as medidas de XRF, foram utilizadas celas Chemplex 1300, sustentadas por filme de Mylar® (Chemplex 100) com 2,5 µm de espessura. Cada cela foi irradiada em triplicata, fornecendo um total de 9 espectros por amostra.

O espectrômetro utilizado foi o de EDXRF, Shimadzu EDX700, constituído por um tubo de raios X com alvo metálico de Rh e um detector semicondutor de Si(Li). As condições operacionais do equipamento são informadas na Tabela 3.

O tempo de irradiação foi determinado por meio de estudos prévios de otimização e, para as amostras sólidas (massa de modelar e giz de cera), foi aplicado vácuo. Para a tinta guache, a obtenção dos espectros foi realizada em pressão ambiente, já que se trata de um líquido viscoso, que poderia ser projetado para fora da cela ao se efetuar a evacuação da câmara, causando sérios danos ao equipamento.

Condições operacionais	
Voltagem aplicada ao tubo de raios X	50 kV
Tempo morto do detector	25%
Colimador	5 mm
Faixa de varredura	0 a 40 keV
Resolução	0,02 keV
Tempo de irradiação	850 s

Tabela 3. Condições de operação para o espectrômetro de XRF utilizado no estudo (Shimadzu EDX700).

Para verificar se havia diferença significativa entre si, os valores de concentração obtidos por PF para as replicatas de cada elemento das amostras foram comparados utilizando-se o teste Q, com nível de confiança de 95% [30,31]. Foi calculada então a média das concentrações, cujos valores foram confrontados com os máximos permitidos para metais em brinquedos, uma vez que ainda não existem valores definidos para materiais escolares [28].

4 - Resultados e Discussão

Para uma maior clareza na apresentação dos resultados, as amostras foram divididas em 3 classes: giz de cera, guache e massa de modelar.

4.1 - Giz de cera

Na Figura 9, são apresentados todos os espectros sobrepostos para as amostras de giz de cera.



Figura 9. Espectros sobrepostos de giz de cera de todas as marcas (GA, GB, GC e GD) e cores.

Observa-se na Figura 9 que há semelhança nos perfis dos espectros, sendo que Ca, Cu, Fe, Mg, S e Si estão presentes em todas as amostras, independente de cores ou marcas. As faixas de concentração encontradas para os elementos estão expostas na Tabela 4.

Tabela 4.	Faixas	de conce	ntração	para	os	elementos	presentes	em	todas	as	amostr	as
de giz de	cera (g/ [.]	100g).										

Elomonto	Faixa de concentração				
Elemento	Menor valor	Maior valor			
Mg	$2,6 \pm 0,4$	13 ± 2			
Si	$0,97 \pm 0,07$	$10,6 \pm 0,9$			
S	$0,045 \pm 0,007$	$0,085 \pm 0,004$			
Fe	$0,038 \pm 0,002$	0,17 ± 0,02			
Cu	0,0051 ± 0,0007	$0,230 \pm 0,009$			
Ca	$0,029 \pm 0,002$	3,3 ± 0,2			

Segundo informações que constam nas embalagens, são matérias primas dos gizes ceras, pigmentos orgânicos e carga mineral inerte. Uma composição usual e mais detalhada é, em massa, de cerca de 40% de ácidos graxos C_{16} - C_{18} , 15% de cera microcristalina, 25% de cera de éster, 15% de cargas minerais e 5% de pigmentos [32]. Cargas minerais normalmente são agregadas com a finalidade de adicionar massa ou de modificar propriedades físicas, como a opacidade ou a viscosidade, por exemplo. Para que possam ser empregadas, devem possuir características muito adequadas com relação a tamanho de partícula, abrasão, pH e também devem ser inertes no meio ao qual serão adicionadas. Compostos como carbonato de cálcio, barita, argila e sílica costumam ser utilizados devido ao seu custo e disponibilidade [33]. Portanto, a presença dos elementos Ca, Mg e Si deve ser atribuída às características das matérias primas que compõe os gizes.

Além das cargas, pigmentos orgânicos também podem conter metais em sua composição, como no caso dos complexos metálicos. Nessa categoria, as ftalocianinas de cobre apresentam grande importância econômica, fornecendo a maior parte dos pigmentos azuis e verdes utilizados pela indústria mundial [34]. Um estudo realizado no início da década de 1990 estimou que cerca de 25% dos corantes orgânicos consumidos no mundo pertenciam à classe das ftalocianinas [35]. Essas informações podem ajudar a explicar alguns dos resultados obtidos, já que as amostras com coloração azul apresentaram uma faixa de concentração para o elemento Cu que é consideravelmente superior à das demais cores. O mesmo ocorreu para amostras de cor verde, indicando que o pigmento utilizado pode ser específico para a cor ou uma composição de amarelo com o mesmo empregado nos gizes azuis [35]. As faixas de concentração para o elemento podem ser vistas na Tabela 5.

Cor do amostro	Faixa de concentração de Cu				
Cor ua amostra	Menor valor	Maior valor			
Azul	$0,094 \pm 0,004$	$0,230 \pm 0,009$			
Verde	0,0165 ± 0,0004	$0,034 \pm 0,004$			
Demais cores	$0,0051 \pm 0,0007$	0,037 ± 0,001			

Tabela 5. Faixas de concentração para o elemento Cu em giz de cera (g/100g).

Além do Cu, os elementos Mo, Ti e Zn aparecem em concentrações distintas em algumas das amostras. Os gizes da marca GA e de cor roxa apresentaram uma média de 0,42 ± 0,02 g/100g para Mo, que não foi detectado em nenhuma outra amostra. Compostos de Mo, na forma de molibdatos, costumam ser empregados na indústria como pigmentos, sendo os mais importantes aqueles de cor laranja e vermelha. Esses pigmentos, quando associados a outros corantes, podem criar uma grande variedade de tonalidades e cores [36, 37].

Para os gizes de cor azul da mesma marca (GA), a concentração de Ti foi a maior entre todas as demais amostras, com média de 1,69 \pm 0,05 g/100g, sendo detectado também nas amostras roxas das marcas GA e GB e nas verdes da marca GB. As amostras vermelhas da marca GD apresentaram um teor médio de Zn de 0,062 \pm 0,003 g/100g. Esses elementos costumam ser muito utilizados industrialmente como pigmentos brancos, na forma de seus óxidos TiO₂ e ZnO, como também para alterar propriedades como a opacidade [38]. Por fim, outra tendência distinta foi o fato de todas as amostras da marca GB apresentarem teores mais elevados de Ca, com média de 3,1 \pm 0,2 g/100g.

Ainda que o número de elementos determinados não fosse tão elevado, a visualização da presença de concentrações anômalas em algumas amostras poderia ser mais facilmente obtida por meio de uma análise exploratória multivariada. Com todos os espectros das amostras centrados na média, foi realizada então uma análise exploratória com PCA, sendo que as 6 primeiras componentes contém 98,82% da variância total. Os gráficos de *scores* e *loadings* para as PC1 x PC2 (Figura 10) permitiram constatar uma evidente separação das amostras roxas da marca GA do conjunto. Isso ocorreu pela influência do elemento Mo (Kα 17,48 keV) para essas amostras, como indica o gráfico de *loadings*.



Figura 10. Gráficos de *scores* (acima) e *loadings* das PC1 (67,36%) x PC2 (22,60%) para todas as amostras de giz de cera.

Para facilitar a visualização de outras tendências contidas nas PC restantes, novo modelo foi construído excluindo-se os 9 espectros referentes às amostras roxas da marca GA. Pôde-se verificar claramente o agrupamento das amostras da marca GB pela primeira componente e uma separação das amostras azuis na segunda componente (Figura 11). A PC1, com 69,36% da informação do modelo, separa as amostras da marca GB baseadas na presença de Ca, o que pôde ser confirmado ao verificar os *loadings* na região de 3,69 keV, correspondente ao pico Kα desse elemento. Já a PC2, contendo 12,82% da informação, foi responsável pelo agrupamento das

amostras azuis, localizadas no quadrante superior do gráfico de *scores*. Pelo gráfico de *loadings*, observa-se que o Cu é o responsável por essa distinção (8,04 keV).



Figura 11. Gráficos de *scores* (acima) e *loadings* das PC1 (69,36%) x PC2 (12,82%) sem as amostras de giz de cera roxas da marca GA.

Analisando-se as PC3 x PC4 (Figura 12), com 7,91 e 6,52% de informação, respectivamente, há uma orientação das amostras azuis da marca GA e das roxas da marca GB para a região superior direita. Esta tendência é função da presença de Ti, conforme pode ser comprovado pelos valores de energia referentes ao pico Kα do elemento, que é de 4,50 keV. No mesmo gráfico pode-se observar uma influência do

efeito de espalhamento de raios X, que orienta as amostras no sentido da diagonal superior à esquerda. Isso ocorre devido aos compostos orgânicos presentes nas amostras, como as ceras e os pigmentos.



Figura 12. Gráficos de *scores* (acima) e *loadings* das PC3 (7,91%) x PC4 (6,52%) sem as amostras de giz de cera roxas da marca GA.

A PC5, com 1,28% de informação, permite verificar um agrupamento das amostras da marca GC devido ao espalhamento, com energia aproximada em 19 keV. Simultaneamente, a PC6, com menos de 1% de informação, distingue as amostras

vermelhas da marca GD por conter o elemento Zn (Kα 8,63 keV), conforme indicado nos gráficos de *scores* e de *loadings* (Figura 13).



Figura 13. Gráficos de *scores* (acima) e *loadings* das PC5 (1,28%) x PC6 (0,94%) sem as amostras de giz de cera roxas da marca GA.

Apenas uma única amostra apresentou uma tendência de valor discordante para elementos controlados pela norma NM 300/2002. Trata-se da amostra da marca GD de cor vermelha, cujo teor de Ba encontrado foi aproximadamente 38% superior ao permitido (Tabela 1).

4.2 - Tinta guache

A análise dos espectros sobrepostos de todas as amostras de guache (Figura 14) mostra que a composição destes materiais também não varia significativamente entre as marcas, sendo que Br, Ca, Cu, Fe, Nb, Sr, Ti e Zr são elementos comuns a todas elas.



Figura 14. Espectros sobrepostos de XRF para o conjunto completo das tintas guache (4 marcas e 6 cores).

As faixas de concentração nas amostras podem ser vistas na Tabela 6 e a justificativa da presença dos elementos é dada pelas circunstâncias explicadas anteriormente, uma vez que as tintas também possuem elementos como cargas inertes e pigmentos. Segundo informações de rótulo dos fabricantes, guaches contêm resina, pigmento, agente espessante, carga inerte, conservante do tipo benzotiazol e água. Além dos elementos já citados, a presença de Zr numa série de amostras pode ser explicada pelo fato do composto octoato de zircônio ser um conhecido agente secante para tintas, vernizes e resinas. Atualmente, o octoato de zircônio passou a ser empregado como alternativa ao uso de compostos secantes que continham Pb, devido a sua menor toxicidade [39]. O elemento Nb também aparece em algumas amostras, mas nenhuma indicação clara de uso foi encontrada e uma possibilidade é que seja

incorporado como elemento menor das cargas inertes, uma vez que o Brasil possui as maiores reservas minerais, que representam cerca de 98% do total mundial [40].

Tabela 6. Faixas de concentração obtidas para os elementos nas diversas amostras de tinta guache (g/100g).

Elomonto	Faixa de Concentração				
LIEITIEITIU	Menor valor	Maior valor			
Br	0,0024 ± 0,0001	0,0137 ± 0,0002			
Ca	0,011 ± 0,002	10,08 ± 0,02			
Cu	0,0013 ± 0,0003	$0,0827 \pm 0,0004$			
Fe	$0,0039 \pm 0,0006$	$0,0549 \pm 0,0006$			
Nb	0,0012 ± 0,0001	0,0019 ± 0,0001			
Sr	$0,0015 \pm 0,0002$	$0,0412 \pm 0,0003$			
Ti	0,094 ± 0,001	$5,403 \pm 0,009$			
Zr	$0,0012 \pm 0,0001$	$0,0308 \pm 0,0003$			

Os resultados da PCA facilitam o reconhecimento de tendências mais específicas quanto à presença dos elementos. O modelo foi construído com todos os espectros das amostras centrados na média e considerando um número de PC igual a 6, contendo 99,76% da variância explicada.

O gráfico de PC1 X PC2 (Figura 15) mostra uma tendência de agrupamento das amostras por marca, devido ao elemento Ca (3,69 keV), que provavelmente é proveniente de carga mineral [33]. A concentração do elemento é maior para a marca TD, seguidas pelas TC, TA e TB, respectivamente.

Nesta mesma figura, verifica-se que na PC2 (28,13% da variância), as amostras são separadas em virtude do teor de Ti (4,50 keV), o que justifica a discriminação das tintas brancas, principalmente para a marca TA. É importante salientar que o seu óxido, TiO₂, é o pigmento branco mais empregado atualmente na indústria [34].



Figura 15. Gráficos de *scores* (acima) e *loadings* das PC1 (70,17%) x PC2 (28,13%) para as amostras de tinta guache.

O gráfico de PC3 x PC4 (Figura 16) indica uma forte correlação do elemento Cu (Kα 8,04 keV) na terceira componente, com o agrupamento das amostras de cores azul e verde, devido aos corantes utilizados [35]. Já a PC4 mostra uma influência positiva para o elemento Sr (Kα 14,14 keV) e negativa para o elemento Fe (Kα 6,39 keV). Com relação às amostras, nota-se que as da marca TD são aquelas com maior teor de Sr e as da marca TC, de Fe. O elemento Fe está presente em uma grande variedade de pigmentos inorgânicos, com coloração amarela, laranja, marrom, negra e vermelha [36].



Figura 16. Gráficos de *scores* (acima) e *loadings* das PC3 (0,75%) x PC4 (0,37%) para as amostras de tinta guache.

Há também uma influência do pico de energia 19,2 keV, que orienta as amostras devido ao fenômeno de espalhamento da fonte de raios X. No caso específico, o alvo metálico do tubo de raios X do espectrômetro utilizado é de Rh, cuja energia do pico Kα é de 20,21 keV, ocorrendo o espalhamento na região compreendida entre 19 e 22 keV. Esse comportamento é tão mais pronunciado quanto maior for o teor de compostos orgânicos nas amostras, o que é esperado nos guaches devido à presença de conservantes, resinas e água.

Por fim, também foram avaliadas a quinta e sexta componentes (Figura 17), para verificar possíveis tendências de agrupamento das amostras.



Figura 17. Gráficos de *scores* (acima) e *loadings* das PC5 (0,25%) x PC6 (0,08%) para as amostras de tinta guache.

No caso da PC5, com apenas 0,25% de informação, o grande peso nessa componente é dado pelo espalhamento da fonte de raios X (Kα 19,2 keV) e para os elementos Sr (Kα 14,14 keV) e Cu (Kα 8,04 keV), que separam as amostras das marcas TA e TC no quadrante direito e, principalmente, as da marca TD, no esquerdo. Mais importante que isso, a porcentagem da informação contida na PC6, de apenas

0,08%, poderia ser interpretada erroneamente como somente ruído sendo modelado. Porém, os *loadings* dessa PC indicam grande influência do pico K α do elemento Br (11,6 keV) e o gráfico de *scores* mostra o agrupamento de algumas das amostras da marca TA no sentido dos *loadings*, mostrando que essas amostras possuem o elemento em sua composição. Os valores máximos para Br nas tintas guache foram encontrados exatamente nas amostras da marca TA (0,0137 ± 0,0002 g/100g).

Essa é a informação mais importante com relação à possibilidade de presença de elementos tóxicos, uma vez que a sobredosagem de compostos derivados de Br pode induzir a um funcionamento inadequado do organismo [41]. Como não se tem informação do limite máximo permitido para este elemento, a comparação não pôde ser realizada. Para os demais elementos contemplados pela norma, todas as amostras de guache estão em acordo com os valores descritos.

4.3 - Massa de modelar

A análise dos espectros de todas as amostras (Figura 18) indica que a composição das massas de modelar não varia consideravelmente. Segundo as informações dos rótulos fornecidas pelos fabricantes, as matérias primas das massas são ceras, cargas inertes e pigmentos. Comparada com os outros materiais escolares acima apresentados, a composição elementar das massas é menos complexa, com Ca, Fe, Mg, Si e Sr presentes em todas as amostras. Mais uma vez essa presença é devida provavelmente pelo fato de serem componentes das cargas minerais empregadas.



Figura 18. Espectros sobrepostos de XRF para o conjunto completo das 3 marcas e 7 cores massa de modelar.

Na Tabela 7, são apresentadas as faixas de concentração para os elementos encontrados nas massas de modelar.

Tabela 7. Faixas de concentração obtidas para as amostras de massa de modelar (g/100g).

Elomonto	Faixa de concentração			
Liemento	Menor valor	Maior valor		
Ca	20 ± 1	27 ± 1		
Fe	$0,012 \pm 0,002$	$0,62 \pm 0,03$		
Mg	$2,5 \pm 0,3$	5 ± 1		
Si	$0,13 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,03$		
Sr	$0,007 \pm 0,001$	$0,009 \pm 0,001$		

Um caso interessante é o do elemento Fe, que nas amostras pretas da marca MA apresentaram concentração de $0,62 \pm 0,03$ g/100g, que é muito superior à média das amostras, de $0,017 \pm 0,004$ g/100g. Isso indica que, nesse caos específico, um corante inorgânico do tipo óxido de ferro preto pode ter sido empregado para colorir o material [36, 37]. Comportamento parecido é observado para o Ti, presente apenas nas

amostras brancas das marcas MA ($0,34 \pm 0,02 \text{ g}/100\text{g}$) e MC ($0,37 \pm 0,02 \text{ g}/100\text{g}$), o que permite inferir que TiO₂ mais uma vez deve ter sido empregado para colorir, além de garantir outras características físicas ao material como opacidade, por exemplo [36, 37]. No caso da marca MB, provavelmente foi empregado um corante orgânico para dar cor branca, uma vez que os dois elementos mais empregados como pigmento, Ti e Zn, não foram detectados [38].

Com relação à presença de Cu nas amostras azuis, não foi observado o mesmo comportamento das amostras de guache e giz de cera, onde a presença de um corante da classe das ftalocianinas de cobre poderia ser indicada. Nas massas de modelar, outro tipo de corante pode ter sido empregado. O elemento Cu foi encontrado em amostras verdes de duas marcas, com a mesma tendência de escolha de pigmento discutida anteriormente [35].

Os resultados da análise multivariada confirmam as explicações obtidas pela observação dos espectros e das concentrações calculadas por PF. As 6 primeiras PC explicam 99,20% da variância total e a PC1 (74,76%) apresenta uma tendência de separação em função do teor de Ca, o que se justifica pelo fato do elemento ser aquele com as maiores concentrações. A PC2 (17,29%) também faz referência ao Ca (3,69 keV), porém não há tendência de agrupamento para as amostras (Figura 19).

O comportamento observado na PC2 se repete nas PC4 e PC5, que sofrem ainda influência do espalhamento de raios X, mas não explicam a composição elementar das massas e, por isso, os gráficos não serão mostrados. Nesse caso, podem estar sendo expressas características das amostras com relação à sua variabilidade, que por não serem previamente conhecidas, não podem ser reconhecidas após a construção do modelo. Um exemplo seria o ressecamento natural das massas, que poderia associar um espalhamento diferenciado e, com isso, uma tendência de agrupamento que não poderia ser inferida, uma vez que esses dados de umidade não são disponíveis.



Figura 19. Gráficos de *scores* (acima) e *loadings* das PC1 (74,76%) x PC2 (17,29%) para as amostras de massa de modelar.

Comportamento diferente foi observado nas PC3 e PC6 que, mesmo com uma porcentagem menor de informação (4,74 e 0,32%, respectivamente), apresentam claras tendências de agrupamento. Na PC3, a influência é devida ao pico Kα do Fe (6,39 keV) e, assim, as amostras de cor preta e da marca MA são separadas das demais, devido à maior concentração deste elemento. O mesmo ocorre na PC6 para as amostras brancas das marcas MA e MC, que possuem maiores teores de Ti; o que pode ser conferido nos gráficos de *scores* e de *loadings* (Figura 20).



Figura 20. Gráficos de *scores* (acima) e *loadings* das PC3 (4,74%) x PC6 (0,32%) para as amostras de massa de modelar.

Por fim, não há tendência clara da presença de elementos tóxicos ou de concentrações de elementos em desacordo com a norma do Inmetro para brinquedos, permitindo afirmar que as amostras não representam um risco direto à segurança das crianças no que se refere à contaminação por metais.

5 - Outros Estudos Similares

Duas outras classes de materiais, batons e corantes têxteis em pó, foram estudadas como uma extensão do conceito de análises exploratórias rápidas e não destrutivas (*screening*).

5.1 - Batons

5.1.1 - Introdução

A motivação do estudo dos batons é dada pelo fato dos cosméticos serem largamente produzidos industrialmente e, como são aplicados diretamente sobre a pele humana, alguns ingredientes podem penetrar e tornar-se disponíveis no organismo. Quando aplicados próximos aos lábios, podem apresentar a possibilidade de contaminação por ingestão oral, o que justifica o conhecimento de sua composição [42]. Os elementos tóxicos, ainda que em baixa concentração, podem causar lesões ou mau funcionamento de órgãos do corpo humano e seus efeitos na saúde são bem documentados na literatura [43].

Nesse contexto, vários produtos cosméticos de procedência indiana tiveram suas características estudadas, como sabonetes, cremes para o rosto, xampus, cremes de barbear e talcos em pó. As amostras de sabonete apresentaram os maiores teores de Pb (média de 4 mg/kg), enquanto que as de xampu, as maiores concentrações de Cd (0,04 mg/kg). Os metais foram determinados nas amostras por FAAS após digestão [44]. MELQUIADES *et al.* [45, 46] determinaram o teor de TiO₂, associado com o fator de proteção solar (FPS), em protetores solares sem pré-tratamento das amostras, com um equipamento portátil de FRX, em irradiações de 500 s. Para tanto, foi construída uma curva de calibração com padrões de 1 a 30% do óxido, que funciona como um bloqueador físico para a radiação solar. Ao final do estudo, quando se verificou a capacidade total de proteção solar, que é a soma da proteção física (TiO₂) e química, os valores reais determinados foram cerca de 10% inferiores aos nominais. Além disso,

outros elementos que não constam das informações de rótulo puderam ser detectados, como Br, K, Sr e Zn. ZACHARIADIS e SAHANIDOU [47] empregaram a técnica de ICP OES para esse tipo de determinação, sendo seus resultados concordantes com aqueles obtidos pela técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS, do inglês *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*), que foi usada com fins de comparação. As amostras foram submetidas a dois tipos de pré-tratamento, digestão com ácidos concentrados e suspensão com Triton X-100, e Ti, Zn e Fe foram determinados com limites de detecção de 0,2; 0,2 e 0,5 mg/kg, respectivamente. Além dos elementos citados, Mg, Mn, Cr e B foram determinados e, por também não estarem citados nos rótulos, mostram a necessidade de um melhor controle para esses produtos.

Outras formulações cosméticas em creme também foram mapeadas por ICP-MS e digestão assistida por micro-ondas, com limites de detecção de 0,8 µg/kg para 13 metais (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ir, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh e V). Esses hidratantes corporais, vendidos no mercado italiano, continham o termo Ni-tested e são indicados para uso por pessoas com predisposição a alergia ao metal. Das 11 amostras, 3 delas apresentaram teores que excediam o valor de referência para Ni, de 100 µg/kg. Irídio, Rh, Pd e Pt foram encontrados em níveis traco e, apesar de serem classificados como agentes alergênicos, provavelmente não representam risco novos nessas concentrações [48]. KAWAI et al. [49] investigaram um caso de dermatite de contato em uma paciente de 24 anos de idade causado pelo uso de um creme com função de clareamento. A irritação, que aparecia 24h após a aplicação na região ao redor dos olhos e da boca, foi causada por compostos de mercúrio, cuja concentração elementar no creme de procedência taiwanesa era de 7,2%. Na Nigéria, lápis para olhos, delineadores, batons e brilhos labiais, foram analisados por FAAS após digestão com HNO₃ e os resultados apontaram a presença de uma série de elementos, como Fe (97 a 256 mg/kg), Ni (8 a 13 mg/kg) e Zn (88 a 101 mg/kg). Também foram encontrados teores de Cd (cerca de 1 mg/kg), Cr (inferior a 40 mg/kg) e Pb (87 a 123 mg/kg). As amostras foram classificadas como relativamente seguras, mas o uso prolongado poderia aumentar os níveis dos metais no sistema ocular e no corpo como um todo [50].

O estudo de sombras para os olhos comercializadas na Finlândia por AAS demonstrou que a maioria das amostras possuía ao menos 5 mg/kg dos elementos Co, Cr, Ni e Pb, sendo os valores máximos encontrados de 41, 318, 49 e 20 mg/kg, respectivamente. Arsênio foi detectado em baixas concentrações, não superiores a 2 mg/kg. Essas concentrações provavelmente não apresentam efeito toxicológico na maioria das pessoas, porém podem afetar aquelas com predisposição a alergia [51]. Na Arábia Saudita, batons e sombras foram investigados por GFAAS após mineralização em bloco digestor. Para os 72 batons estudados, a faixa de concentração do elemento Pb foi de 0,489 a 1,793 mg/kg e de 0,42 a 58,7 mg/kg para as sombras. Nas sombras, uma das amostras ultrapassou o valor de 20 mg/kg, máximo para impurezas em aditivos de cor, sendo considerada potencialmente insegura [52]. Outro estudo no país demonstrou que, dentre 14 amostras de batons, uma delas possuía concentração de As superior a 3 mg/kg, 10 possuíam teor superior a 1 mg/kg para Ni e 4, para Cr. Segundo a FDA, esses valores são considerados elevados e podem desencadear dermatites de contato em pacientes predispostos [53]. Por FAAS, na África do Sul, BRANDÃO et al. [54] detectaram concentrações máximas de Pb em amostras de corretivo (7,4 mg/kg), rímel (15,8 mg/kg), delineador (29,0 mg/kg), brilho labial (11,7 mg/kg), bases (32,9 mg/kg) e pó compacto (17,3 mg/kg). Cerca de 75% das amostras de batons apresentaram valores superiores a 0,10 mg/kg, tido como seguro pela FDA, com teores máximos de 73,1 mg/kg.

A técnica de LIBS foi usada na verificação da qualidade de 4 amostras de batons da Arábia Saudita. Os elementos Cd (4,9 a 10,4 mg/kg), Cr (10,2 a 40,8 mg/kg), Zn (8,9 a 14,7 mg/kg) e Pb (5,7 a 9,4 mg/kg) foram quantificados e as concentrações foram concordantes com as obtidas por ICP OES. Esses teores são superiores aos valores de referência e seu uso prolongado poderia constituir uma fonte de contaminação [55]. No caso específico de Ba, o elemento faz parte de uma classe de corantes usualmente empregados em batons e, por conta disso, é uma das fontes mais importantes de exposição ao elemento. Os 42 batons, que passaram por um processo de eliminação da gordura, extração com HCI 0,7 mol/L e quantificação pela técnica de ICP-MS, apresentaram teores do metal de que variaram de 8 a 2104 mg/kg. Além das

informações inorgânicas, corantes orgânicos do tipo azo, considerados prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, foram detectados na maioria das amostras [56].

5.1.2 - Parte experimental

Foram utilizados 16 batons adquiridos no comércio popular na região central de Campinas, SP, de 6 marcas distintas (3 itens das marcas BA, BB, BC, BD e BE e 1 da marca BF). As amostras foram cortadas na forma de cilindros de 1 cm de altura e analisadas sem qualquer outro pré-tratamento. Para a irradiação, os cilindros foram colocados em celas apropriadas para XRF e as leituras foram realizadas em triplicata, por 1000 s. As condições operacionais do espectrômetro de fluorescência de raios X (Shimadzu EDX700) podem ser vistas na Tabela 8.

Tabela 8. Condições de operação para o espectrômetro de XRF utilizado no estudo de batons.

Condições operacionais				
Voltagem aplicada ao tubo de raios X	50 kV			
Tempo morto do detector	25%			
Colimador	5 mm			
Faixa de varredura	0 a 40 keV			
Resolução	0,02 keV			
Tempo de irradiação	1000 s			
Atmosfera	Vácuo			

5.1.3 - Resultados e discussão

Com essas condições e com o uso de PF [57], foram determinadas simultaneamente as concentrações de 10 elementos (Tabela 9), normalmente presentes em várias matérias primas dos batons, como ceras e corantes [42].

Flomente	Faixa de concentração				
	Menor valor	Maior valor			
Al	$0,74 \pm 0,03$	4,71 ± 0,07			
Ca	0,011 ± 0,001	$0,419 \pm 0,007$			
Cu	$0,0033 \pm 0,0004$	0,00573 ± 0,00002			
Fe	$0,0020 \pm 0,0002$	4,81 ± 0,03			
K	$0,37 \pm 0,01$	1,95 ± 0,01			
Mn	$0,0050 \pm 0,0005$	0,016 ± 0,002			
Р	$0,022 \pm 0,002$	$0,039 \pm 0,002$			
S	$0,0232 \pm 0,0008$	0,125 ± 0,006			
Si	$0,48 \pm 0,02$	$2,87 \pm 0,06$			
Ti	$0,0660 \pm 0,0006$	$7,6 \pm 0,1$			

Tabela 9. Faixas de concentração obtidas para as diversas amostras de batom de cores distintas (g/100g).

A presença de Ti é considerada preocupante, pois em alguns casos o teor elementar pode indicar que o valor recomendado para TiO₂ em alimentos pelo órgão do governo norte-americano FDA, de 1 g/100g, pode ter sido ultrapassado [58]. Outra situação que merece atenção é devido ao elemento Br, presente em 50% das amostras (marcas BB, BC e BE), conforme indicado na Tabela 10. As amostras BA, BD e BF não apresentaram o elemento. Esse tipo de comportamento pode ser atribuído à existência de corantes orgânicos, que geralmente são derivados da fluoresceína, di- ou tetrabromados, como a eosina B e Y, respectivamente [42]. A sobredosagem sistêmica de derivados de Br pode ocasionar náusea, vômitos e dores abdominais, revelando a necessidade de se fiscalizar os cosméticos, principalmente das marcas populares, que são consumidas amplamente.

Algo interessante e que se deve ressaltar é que as amostras das marcas BB e BE apresentam um grande apelo para o público infantil, pois além de serem muito coloridas, apresentam a capacidade de "mudar de coloração" ao entrar em contato com a pele. Esse tipo de situação merece um maior cuidado dos órgãos competentes, principalmente pela presença de elementos potencialmente tóxicos nas amostras.

Marca do batom	Réplica	Teor de Br
	1	0,02418 ± 0,00002
BB	2	0,0031 ± 0,0004
	3	-
	1	0,052 ± 0,001
BC	2	0,0184 ± 0,0004
	3	0,0441 ± 0,0003
	1	0,265 ± 0,001
BE	2	$0,322 \pm 0,002$
	3	0,2284 ± 0,0005

Tabela 10. Concentrações obtidas para o elemento Br nas amostras de batom das marcas BB, BC e BE (g/100g).

5.2 - Corantes têxteis

5.2.1 - Introdução

Os metais desempenham um papel muito importante na indústria têxtil, não apenas fazendo parte da composição dos corantes, mas também como agentes oxidantes, auxiliando na remoção do excesso de pigmento e na fase de acabamento, como repelentes de água, retardadores de chama e evitando o aparecimento de odores indesejáveis [59]. Um exemplo é o estudo realizado por TUZEN *et al.* [60], que analisaram alguns produtos empregados durante os processos têxteis, como corantes, por FAAS e GFAAS após digestão por micro-ondas. Os metais Cd (0,10 a 0,25 mg/kg), Cu (0,76 a 341 mg/kg), Fe (3,55 a 34,3 mg/kg), Mn (1,02 a 2,50 mg/kg), Ni (1,20 a 4,69 mg/kg) e Zn (0,63 a 4,84 mg/kg) puderam ser quantificados. As concentrações de Cd e Cu foram superiores aos limites indicados pelo padrão europeu *Oeko-Tex Standard 100* [61], que é de 0,10 e 50 mg/kg, respectivamente. Além disso, os valores para os metais também foram superiores a outros dados disponíveis na literatura, o que levou os autores a recomendar avaliações mais frequentes dos produtos têxteis da Turquia. A

investigação de Cr em lã por LIBS foi desenvolvida por POUZAR *et al.* [62], com limites de detecção para o metal na faixa de 5 a 10 mg/kg. Os tecidos foram tingidos com os corantes laranja ácido 173 e preto ácido 60, ambos contendo o metal em sua composição. Para efeito de comparação, os teores foram também determinados por WDXRF, com resultados que mostram que o método é aplicável no controle de qualidade nas fábricas, principalmente no caso das amostras de coloração laranja, cujos valores apresentaram maior concordância.

Esses elementos, ainda que importantes, podem ser tóxicos e são um dos maiores fatores de contaminação ambiental na indústria têxtil, o que é agravado quando os resíduos de produção não são adequadamente descartados. Vários estudos ambientais apontam o aumento dos níveis de poluição em áreas próximas a indústrias têxteis, causado principalmente por corantes [63-66]. RAWAT *et al.* [67] comprovaram a contaminação do solo devido ao descarte de indústrias têxteis e curtumes em dois sítios distintos na cidade de Kanpur, Índia. Os resíduos sólidos continham vários metais e foram abandonados ao lado das estradas, sem qualquer tratamento. Os metais determinados nos rejeitos foram Fe (1885 e 2340 mg/kg), Mn (173 e 445 mg/kg), Zn (233 e 132 mg/kg), Cu (20 e 28 mg/kg), Cd (1,4 e 1,1 mg/kg), Ni (26 e 397 mg/kg), Pb (107 e 19 mg/kg) e Cr (1323 e 734 mg/kg). O caso mais preocupante é o do Cr, já que o elemento tem concentração superior aos índices recomendados pela EPA em todas as amostras. Um exemplo é o teor elevado não só no resíduo industrial (1323 mg/kg), mas também no solo (859 mg/kg) e na poeira coletada na estrada (940 mg/kg), mostrando que a contaminação pode afetar os seres humanos e o meio ambiente.

No Paquistão, AKIF *et al.* [68] analisaram o rio Kabul em busca de informações sobre vários parâmetros ambientais, com a intenção de avaliar o impacto da indústria têxtil em suas águas. Além de dados sobre temperatura, pH e condutividade elétrica, alguns metais tóxicos puderam ser determinados por GFAAS. A presença dos elementos Cd (0 a 0,016 mg/L), Cr (0,5 a 0,8 mg/L), Cu (0,04 a 0,17 mg/L), Ni (0 a 0,04 mg/L) e Pb (0,07 a 0,14 mg/L) foi associada aos efluentes lançados no rio. Outro estudo realizado no país estimou a contaminação do solo e das águas subterrâneas por três fábricas de tecidos. Dessa vez, os teores foram determinados por FAAS após extração em água e, com as médias das concentrações, foi construído um modelo de PCA. Com

o uso de 5 fatores para o conjunto dos efluentes (62% de variância total), 4 para o solo (65,1%) e 5 para as águas subterrâneas (68%), os resultados obtidos corroboraram para a tese de que a contaminação por Cd, Cr, Ni e Pb é devida à produção têxtil local [69].

Análise multivariada também foi empregada na discriminação de dois rios na Polônia, sendo que um deles é afetado principalmente por atividades agrícolas e urbanas e o outro, por indústrias têxteis. Foram analisados parâmetros da composição das águas, sedimentos e de macrófitas de ambos os rios e um modelo de PCA foi criado com os resultados para cada uma das três classes. A primeira PC conseguiu diferenciar as amostras pelo rio de origem, devido às variáveis pH, Ca, Cu, Mg, Mn e Ni (águas), Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, P e S (sedimentos) e uma série de metais para as plantas. A PC2 discriminou os sítios com maior e menor poluição por conta de teores de Pb, Zn e SO₄²⁻ em água e Ca e Zn nos sedimentos. Com relação a metais tóxicos, os elementos Mn e Ni aparecem em maior grau no rio Olobok, pois são típicos de atividades urbanas e agrícolas. No rio Pilawa, os teores de Cu e Cr, típicos de processos têxteis, apresentam maiores concentrações, confirmando o aporte de efluentes nas águas [70].

Nessas situações, o tratamento adequado dos resíduos pode minimizar o problema da contaminação, conforme demonstrado por DEEPALI e GANGWAR [71]. Os autores analisaram efluentes de uma indústria têxtil na Índia, antes e depois de serem submetidos ao processo de tratamento. Para todos os metais detectados houve uma significativa redução de concentração após o processo, que chegou a 100% para Cu. Além desse elemento, houve uma redução de 40% para Mn, 54% para Fe, 67% para Cd e 78% para Cr, cuja concentração inicial era de 2,4 mg/L. Como os corantes em pó são indicados para uso residencial, os resíduos são dispensados diretamente no esgoto doméstico, podendo causar prejuízos ao meio ambiente e, portanto, o conhecimento de sua composição se faz necessário.

5.2.2 - Parte experimental

Nesse estudo, foram utilizadas 21 amostras de corantes têxteis em pó para uso doméstico, de cores diversas, adquiridas na cidade de Campinas, SP. As amostras foram homogeneizadas e analisadas sem qualquer tratamento prévio. Para a irradiação, os corantes foram colocados em celas de polietileno, suportados por filme de Mylar®, e as leituras foram realizadas por 300 s, em triplicata. As condições operacionais do espectrômetro de XRF (EDX-700, Shimadzu) são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Condições operacionais do espectrômetro de XRF utilizado no estudo de corantes têxteis em pó.

Condições operacionais	
Voltagem aplicada ao tubo de raios X	50 kV
Tempo morto do detector	25%
Colimador	5 mm
Faixa de varredura	0 a 40 keV
Resolução	0,02 keV
Tempo de irradiação	300 s
Atmosfera	Vácuo

5.2.3 - Resultados e discussão

Com as condições descritas na seção anterior, 6 elementos puderam ser identificados e quantificados em todas as amostras (Tabela 12), sendo que nenhum deles é potencialmente tóxico. Os elementos fazem parte da composição das matérias primas dos corantes, normalmente compostos por um pigmento (corante ácido, azo ou estilbeno, por exemplo), um agente dispersante e um sal (NaCl) [72].

Em mais da metade das amostras foram encontrados teores significativos para o elemento Sm. Isso se explica, muito provavelmente, devido à capacidade que os sais de terras raras possuem de causar o abaixamento da temperatura necessária para o tingimento [73]. Vale a pena lembrar que, para que possa cumprir sua função, esse tipo de corante deve ser utilizado nas residências na forma de uma solução à quente.

Tabela	12.	Faixas	de	concentração	para	todos	OS	elementos	quantificados	nas
amostras de corantes em pó (g/100g).										

Elomonto	Faixa de concentração					
	Menor valor	Maior Valor				
Ca	$0,059 \pm 0,006$	0,21 ± 0,03				
CI	14 ± 1	23 ± 1				
Na	18 ± 2	24 ± 5				
Р	$0,5 \pm 0,1$	$0,75 \pm 0,03$				
S	$0,85 \pm 0,06$	$2,5 \pm 0,2$				
Si	0,14 ± 0,01	1,11 ± 0,06				
Sm	0,021 ± 0,003	$0,08 \pm 0,06$				

Além do Sm, foram detectados os elementos Cu em 4 amostras, Fe (2), Sr (1) e Zn (2). Por fim, em 3 das amostras foram quantificados teores de Br ($0,0007 \pm 0,0003$ a $0,007 \pm 0,001$ g/100 g) e em uma delas, de Ba ($0,043 \pm 0,005$ g/100 g). Uma vez que esses elementos são potencialmente tóxicos, o estudo revela a necessidade de uma maior atenção pelos órgãos públicos competentes, principalmente pelo fato de que os resíduos do tingimento, como já dito, serem descartados nos esgotos sem qualquer tratamento.

6 - Conclusão Parcial

O estudo realizado nesse capítulo permitiu constatar que o método proposto envolvendo XRF é bastante adequado para investigar a presença de elementos tóxicos em amostras de tinta guache, massa de modelar e giz de cera, sendo um procedimento rápido, multielementar e que atende as especificações da Química Verde.

A escolha das amostras, que podem ser enquadradas tanto como brinquedos e como material escolar, foi devido ao fato de serem produtos de grande apelo e que, por isso, podem causar danos à saúde das crianças. Apesar da maioria das amostras não apresentar indícios de promoverem contaminação por conta da presença de elementos tóxicos, cabe ressaltar que em três marcas de guache foi identificada a presença de Br como elemento potencialmente tóxico (0,0024 \pm 0,0001 a 0,0137 \pm 0,0002 g/100g), enquanto teores de Ba foram encontrados em uma amostra de giz de cera (0,138 \pm 0,005 g/100g) e em três amostras de batons (0,0031 \pm 0,0004 a 0,265 \pm 0,001 g/100 g). Tais informações permitem concluir que há uma necessidade de estudos mais detalhados para esses materiais, assim como leis e fiscalizações mais rígidas por parte dos órgãos oficiais.

7 - Referências Bibliográficas

- CARVALHO, F. M.; SILVANY-NETO, A. M.; LIMA, M. E. C.; TAVARES, T. M.; AZARO, M. G. A. & QUAGLIA, G. M. C. "Chumbo e cádmio no sangue e estado nutricional de crianças, Bahia, Brasil". *Rev. Saúde Pública*, 21(1): 44-50, 1987.
- MOREIRA, F. R. & MOREIRA, J. C. "Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde". *Rev. Panam. Salud Publica*, 15(2): 119-129, 2004.
- **3.** LYNCH, R. A.; BOATRIGHT, D. T. & MOSS, S. K. "Lead-contaminated imported tamarind candy and children's blood lead levels". *Publ. Health Rep.*, **115**(6): 537-543, 2000.
- 4. ZIETZ, B.; DE-VERGARA, J. D.; KEVEKORDES, S. & DUNKELBERG, H. "Lead contamination in tap water of households with children in Lower Saxony, Germany". *Sci. Total. Environ.*, **275**(1-3): 19-26, 2001.
- **5.** "Current comment". *J. Am. Med. Assoc.*, **141**(6): 393-394, 1949.
- **6.** "Queries and minor notes". *J. Am. Med. Assoc.*, **153**(4): 455-456, 1953.
- 7. "Current practices. Any questions?". *Br. Med. J.*, **1**: 997, 1965.
- 8. KANIWA, M.; KOJIMA, S. & NAKAMURA, A. "Analysis of lead in paints, paint scrapings, and some kinds of stationeries intended for use by children". *Eisei kagaku*, **27**(6): 391-398, 1981.
- GARRIDO, N. S.; PREGNOLATTO, N. P.; MURATA, L. T.; DA-SILVA, M. R.; NUNES, M. C. D.; ENGLER, V. M. & SAKUMA, A. M. "School materials: determination of lead and cadmium". *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 50(1-2): 291-296, 1990.
- GUERRERO, M.; TODOLÍ, J.; MORA, J. & CANALS, A. "Rapid determination of toxic elements in finger paints by microwave assisted acid digestion and atomic spectrometry detection". *Anal. Lett.*, **32**(4): 771-785, 1999.
- **11.** EL-SWEIFY, F. H.; METWALLY, E. & ABDEL-KHALIK, H. "Analysis of pencil graphite samples of various origins using instrumental neutron activation analysis". *Radiochim. Acta*, **96**(1): 63-66, 2008.
- **12.** MATOSO, E. & CADORE, S. "Determination of inorganic contaminants in glue by inductively coupled argon plasma optical emission spectrometry". *Talanta*, **84**(2): 335-340, 2011.
- **13.** VANARSDALE, J. L.; LEIKER, R. D.; KOHN, M.; MERRITT, T. A. & HOROWITZ, Z. "Lead poisoning from a toy necklace". *Pediatrics*, **114**(4): 1096-1099, 2004.
- 14. KUMAR, A. & PASTORE, P. "Lead and cadmium in soft plastic toys". *Curr. Sci.*, **93**(6): 818-822, 2007.
- **15.** WEIDENHAMER, J. D. "Lead contamination of inexpensive seasonal and holiday products". *Sci. Total. Environ.*, **407**(7): 2447-2450, 2009.

- **16.** SINDIKU, O. K. & OSIBANJO, O. "Some priority heavy metals in children toy's imported to Nigeria". *J. Toxicol. Environ. Health Sci.*, **3**(4): 109-115, 2011.
- **17.** MALAXECHEVARRIA, Y. & MILLÁN, E. "Application of experimental design to the optimization of a wet acid digestion procedure for Cd determination in plastic materials by atomic absorption spectrometry". *Spectros. Lett.*, **42**(1): 12-19, 2009.
- **18.** BAER, I.; KREEKE, J.; LINSINGER, T. P. J.; ROBOUCH, P.; RAPOSO, F. C. & CALLE, B. "IMEP-24 analysis of eight trace elements in toys". *Trends in Analytical Chemistry*, **30**(7): 1177-1187, 2011.
- ADELANTADO, J. V. G.; MARTINEZ, V. P.; REIG, F. B.; CARBÓ, M. T. D. & MOSSI, F. B. "Analysis of toxic elements in plastic components for toys. Multielemental determination by x-ray fluorescence". *Anal. Chim. Acta*, 276(1): 39-45, 1993.
- **20.** KUNIMURA, S. & KAWAI, J. "Application of a portable TXRF spectrometer to determine trace amounts of toxic elements". *Adv. X-Ray Anal.*, **53**: 180-186, 2009.
- 21. GREENWAY, J. A. & GERSTENBERGER, S. "An evaluation of lead contamination in plastic toy collected from day care centers in the Las Vegas Valley, Nevada, USA". *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **85**(4): 363-366, 2010.
- 22. RENSING, N. M.; TIERNAN, T. C. & SQUILLANTE, M. R. "Novel handheld x-ray fluorescence spectrometer for routine testing for the presence of lead". *Proc. SPIE*, 8029(80291I): 1-6, 2011.
- **23.** GUNEY, M. & ZAGURY, G. J. "Heavy metals in toys and low-cost jewelry: critical review of U.S. and canadian legislations and recommendations for testing". *Environ. Sci. Technol.*, **46**(8): 4265-4275, 2012.
- 24. ZINI, J.; FERREIRA, J. C.; CARVALHO, F. M. S.; BUSTILLOS, J. O. W. V.; SCAPIN, M. A.; SALVADOR, V. L. R. & ABRÃO, A. "Estudo de metais e substancias tóxicas em brinquedos". *Quim. Nova*, **32**(4): 833-838, 2009.
- 25. CORAZZA, M.; BALDO, F.; PAGNONI, A.; MISCIOSCIA, R. & VIRGILI, A. "Measurement of nickel, cobalt and chromium in toy make-up by atomic absorption spectroscopy". *Acta Dermatol. Venereol.*, **89**: 130-133, 2009.
- 26. GODOI, Q.; SANTOS Jr., D.; NUNES, L. C.; LEME, F. O.; RUFINI, I. A.; AGNELLI, J. A. M.; TREVIZAN, L. C. & KRUG, F. J. "Preliminary studies of laser-induced breakdown spectrometry for the determination of Ba, Cd, Cr and Pb in toys". *Spectrochim. Acta, Part B*, 64(6): 573-581, 2009.
- 27. INMETRO. http://www.inmetro.gov.br/imprensa/releases/brinquedo2.asp, acessada em Março 2013.
- **28.** INMETRO. http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/brinquedos2.asp, acessada em Março 2013.
- **29.** INMETRO. http://www.inmetro.gov.br/imprensa/releases/artigos-escolares_Jul 2010.pdf, acessada em Março 2013.
- **30.** BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S. & BARONE, J. S. *Química Analítica Quantitativa Elementar.* 3ª ed., São Paulo, Edgard Blücher, 2001.
- **31.** MILLER, J. N. & MILLER, J. C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Harlow, Pearson Education, 2000.
- **32.** COLDITZ, M.; KUNKEL, E. & BOHNE, K. H. *Drawing and Writing Materials. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 11.* Weinheim, Wiley-VCH, 2000.
- **33.** HEWITT, D. F. *Mineral Fillers. Industrial Mineral Report 41*. Ontario, Ontario Geological Survey, 1973.
- **34.** CHEN, X. & MAO, S. S. "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications". *Chem. Rev.*, **107**(7): 2891-2959, 2007.
- **35.** LÖBBERT, G. *Phthalocyanines. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 27.* Weinheim, Wiley-VCH, 2000.
- **36.** VÖLZ, H.G. *Pigments, Inorganic, 1. General. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 27.* Weinheim, Wiley-VCH, 2009.
- **37.** BUXBAUM, G.; PRINTZEN, H.; MANSMANN, M.; RÄDE, D.; TRENCZEK, G.; WILHELM, V.; SCHWARZ, S.; WIENAND, H.; ADEL, J.; ADRIAN, G.; BRANDT, K.; CORK, W. B.; WINKELER, H.; MAYER, W. & SCHNEIDER, K. *Pigments, Inorganic, 3. Colored Pigments. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 27.* Weinheim, Wiley-VCH, 2009.
- **38.** AUER, G.; WODITSCH, P.; WESTERHAUS, A.; KISCHKEWITZ, J.; GRIEBLER, W. & LIEDEKERKE, M. *Pigments, Inorganic, 2. White Pigments. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 27.* Weinheim, Wiley-VCH, 2009.
- **39.** ATHAWALE, V.D. & CHAMANKER, A.V. "The effects of driers on film properties of alkyd resin". *Pigment & Resin Technology*, **26**(6): 378-381, 1997.
- **40.** PEREIRA-JUNIOR, R. F. Nióbio. In: LIMA, T. M. & NEVES, C. A. R. (Coord.). *Sumário Mineral 2011*. Brasília, Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, 2011.
- **41.** PAVELKA, S. Bromine. In: MERIAN, E.; ANKE, M.; IHNAT, M. & STOEPPLER, M. (Edit.). *Elements and Their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. 2^a ed., Weinheim, Wiley-VCH, 2004.
- **42.** ENGASSER, P. G. "Lip Cosmetics". *Dermatol. Clinic.*, **18**(4): 641-649, 2000.
- AYENIMO, J. G.; YUSUF, A. M.; ADEKUNLE, A. S. & MAKINDE, O. W. "Heavy metal exposure from personal care products". *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 84(1): 8-14, 2010.
- 44. CHAUHAN, A. S.; BHADAURIA, R.; SINGH, A. K.; LODHI, S. S.; CHATURVEDI, D. K. & TOMAR, V. S. "Determination of lead and cadmium in cosmetic products". *J. Chem. Pharm. Res.*, **2**(6): 92-97, 2010.

- MELQUIADES, F. L.; FERREIRA, D. D.; APPOLONI, C. R.; LOPES, F.; LONNI, A. G.; OLIVEIRA, F. M. & DUARTE, J. C. "Titanium dioxide determination in sunscreen by energy dispersive X-ray fluorescence methodology". *Anal. Chim. Acta*, 613(2): 135-143, 2008.
- **46.** MELQUIADES, F. L.; APPOLONI, C. R.; LONNI, A. S. G.; FERREIRA, D. D. & LOPES, F. "Determination of inorganic elements in sunscreen by using energy dispersive X-ray fluorescence". *Lat. Am. J. Pharm.*, **29**(6): 1000-1003, 2010.
- 47. ZACHARIADIS, G. A. & SAHANIDOU, E. "Multi-element method for determination of trace elements in sunscreens by ICP-AES". *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.*, 50(3): 342-348, 2009.
- **48.** BOCCA, B.; FORTE, G.; PETRUCCI, F. & CRISTAUDO, A. "Levels of nickel and other potencially allergic metals in Ni-tested commercial body creams". *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.*, **44**(5): 1197-1202, 2007.
- **49.** KAWAI, K.; ZHANG, X.; NAKAGAWA, M.; KAWAI, J.; OKADA, T. & KAWAI, K. "Allergic contact dermatitis due to mercury in a wedding ring and a cosmetic". *Contact Dermatitis*, **31**(5): 330-331, 1994.
- **50.** NNOROM, I. C.; IGWE, J. C. & OJI-NNOROM, C. G. "Trace metal contents of facial (make-up) cosmetics commonly used in Nigeria". *Afr. J. Biotechnol.*, **4**(10): 1133-1138, 2005.
- **51.** SAINIO, E.; JOLANKI, R.; HAKALA, E. & KANERVA, L. "Metals and arsenic in eye shadows". *Contact Dermatitis*, **42**(1): 5-10, 2000.
- **52.** AL-SALEH, I.; AL-ENAZI, S. & SHINWARI, N. "Assessment of lead in cosmetic products". *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **54**(2): 105-113, 2009.
- **53.** AL-SALEH, I. & AL-ENAZI, S. "Trace metals in lipsticks". *Toxicol. Environ. Chem.*, **93**(6): 1149-1165, 2011.
- **54.** BRANDÃO, J. D. O.; OKONKWO, O. J.; SEHKULA, M. & RASELEKA, R. M. "Concentrations of lead in cosmetics commonly used in South Africa". *Toxicol. Environ. Chem.*, **94**(1): 70-77, 2012.
- 55. GONDAL, M. A.; SEDDIGI, Z. S.; NASR, M. M. & GONDAL, B. "Spectroscopic detection of health hazardous contaminants in lipstick using laser induced breakdown spectroscopy". *J. Hazard. Mater.*, **175**(1-3): 726-732, 2010.
- **56.** RASTOGI, S. C. & PRITZL, G. "Red lipstick: a source of barium to humans and the environment". *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **60**(4): 507-510, 1998.
- **57.** NAGATA, N. & BUENO, M. I. M. S. "Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementares na análise quantitativa por fluorescência de raios X". *Quim. Nova*, **24**(4): 531-539, 2001.
- **58.** FDA. http://www.fda.gov/ForIndustry/ColorAdditives/ColorAdditiveInventories/ucm 115641.htm, acessada em Março 2013.
- **59.** ZEINER, M.; REZIĆ, I. & STEFFAN, I. "Analytical methods for the determination of heavy metals in the textile industry". *Kem. Ind.*, **56**(11): 587-595, 2007.

- **60.** TUZEN, M.; ONAL, A. & SOYLAK, M. "Determination of trace heavy metals in some textile products produced in Turkey". *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, **22**(3): 379-389, 2008.
- **61.** ASSOCIAÇÃO INTERNACIONAL OEKO-TEX. https://www.oeko-tex.com/media/ init_data/downloads/General and special conditions.pdf, acessada em Março 2013.
- **62.** POUZAR, M.; PRŮŠOVÁ, M.; PROKOPČÁKOVÁ, P.; ČERNOHORSKÝ, T.; WIENER, J. & KREJČOVÁ, A. "LIBS analysis of chromium in samples of dyed wool fabric". *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**(5): 685-688, 2009.
- **63.** RAMESSUR, R. T.; PARRY, S. J. & JARVIS, K. E. "Characterization of some trace metals from the export processing zone and a coastal tourist area in Mauritius using inductively coupled plasma mass spectrometry". *Environ. Int.*, **24**(7): 773-781, 1998.
- **64.** KASHEN, M. A. & SINGH, B. R. "Heavy metal contamination of soil and vegetation in the vicinity of industries in Bangladesh". *Water Air Soil Pollut.*, **115**(1-4): 347-361, 1999.
- **65.** ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R. & NIGAM, P. "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative". *Bioresour. Technol.*, **77**(3): 247-255, 2001.
- SPONZA, D. T. "Necessity of toxicity assessment in Turkish industrial discharges (examples from metal and textile industry effluents)". *Environ. Monit. Assess.*, 73(1): 41-66, 2002.
- **67.** RAWAT, M.; RAMANATHAN, A. & SUBRAMANIAN, V. "Quantification and distribution of heavy metals from small-scale industrial areas of Kanpur city, India". *J. Hazard. Mater.*, **172**(2-3): 1145-1149, 2009.
- **68.** AKIF, M.; KHAN, A. R.; SOK, K.; HUSSAIN, Z.; ABRAR, M.; KHAN, M. & MUHAMMAD, A. "Textile effluents and their contribution towards aquatic pollution in the Kabul River (Pakistan)". *Jour. Chem. Soc. Pak.*, **24**(2): 106-111, 2002.
- **69.** MANZOOR, S.; SHAH, M. H.; SHAHEEN, N.; KHALIQUE, A. & JAFFAR, M. "Multivariate analysis of trace metals in textile effluents in relation to soil and groundwater". *J. Hazard. Mater.*, **137**(1): 31-37, 2006.
- **70.** SAMECKA-CYMERMAN, A. & KEMPERS, A. J. "Heavy metals in aquatic macrophytes from two small rivers polluted by urban, agricultural and textile industry sewages SW Poland". *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **53**(2): 198-206, 2007.
- **71.** DEEPALI, B. D. J. & GANGWAR, K. K. "Assessment of heavy metals status in effluent of a textile industry at Hardwar". *J. Env. Bio-sci.*, **23**(1): 29-31, 2009.
- 72. GUARATINI, C. C. I. & ZANONI, M. V. B. "Corantes têxteis". *Quim. Nova*, 23(1): 71-78, 2000.
- **73.** YEN, M. & CHEN, C. "Use of rare earth salts with acid dyes for dyeing wool fabrics" *Cellul. Chem. Technol.*, **40**(1-2): 117-123, 2006.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DO TEOR DE NI EM JOIAS, BIJUTERIAS E *PIERCINGS* POR XRF Capítulo 3 - Avaliação do teor de Ni em joias, bijuterias e "piercings" por XRF

1 - Objetivo Específico

O objetivo específico deste trabalho foi analisar joias e bijuterias (colares, brincos, pulseiras, anéis e *piercings*) com dois equipamentos de EDXRF, um portátil e um de bancada, visando a caracterização elementar dessas amostras e se as mesmas atendem às normas vigentes quanto aos teores dos seus constituintes metálicos. A atenção principal foi dada aos metais citados nas legislações, como Ni e Pb, que podem oferecer risco às pessoas que utilizam esses materiais. Além disso, a comparação dos equipamentos e a verificação da viabilidade de medidas em campo com o equipamento portátil também foi avaliada.

2 - Revisão Bibliográfica

Dermatites de contato, ou eczema, são processos inflamatórios induzidos na pele devido à exposição a um agente sensibilizante externo. Nos casos agudos, pode caracterizar-se por apresentar vermelhidão e formação de vesículas com prurido, resultando em desconforto para o paciente. Atualmente, é uma das mais comuns doenças da pele e causa um grande impacto socioeconômico devido a afastamentos do trabalho por licenças médicas ou, até mesmo, a mudanças de emprego [1].

Um dos maiores causadores dessas alergias, pelo contato frequente ou mesmo constante com o organismo, são metais como Al, Au, Co, Cr, Cu e Ni. Geralmente, o papel mais tóxico está associado aos seus íons e o processo de irritação é iniciado com a corrosão do metal puro ou de sua liga. Na pele, a corrosão pode ser favorecida pela presença do suor, que também tem um papel importante na difusão dos íons, o que potencializa o efeito sensibilizante. A composição do suor varia em cada pessoa, mas geralmente contém cloreto, sódio, potássio, amônia, ureia, aminoácidos e acido lático, com pH variando de 2,1 a 6,9. Estudos apontam o pH e a concentração de cloreto como os fatores mais importantes para o fenômeno da corrosão [2].

Um grande número de casos de dermatites de contato está relacionado com o elemento Ni e, por conta disso, o metal foi eleito o agente alergênico do ano de 2008 pela *American Contact Dermatitis Society* [3]. Isso muito se deve ao fato do elemento

estar presente em várias ligas metálicas encontradas no dia a dia, como o ouro branco ou o aço inoxidável, sendo bastante difícil de evitar o seu contato com partes do corpo humano [4]. Com essa ampla exposição, a alergia a Ni pode se manifestar em qualquer faixa etária, sendo o processo alérgico mais comum na infância e adolescência. Na Finlândia, por exemplo, 700 adolescentes de 14 a 18 anos foram avaliados e cerca de 19% apresentaram reação alérgica ao metal [5]. Nos EUA, no período entre julho de 1998 e dezembro de 2000, o número de pacientes sensibilizados foi de cerca de 16% [6]. Estudo semelhante foi desenvolvido com 1208 pacientes na cidade de São Paulo, entre os anos de 1995 e 2002. Os metais Cr, Co e Ni foram testados e 33% dos pacientes apresentaram reações alérgicas para ao menos um dos elementos. Individualmente, 60% dos casos foram associados ao Ni, 13% ao Cr e 8,5%, ao Co [7].

As maiores fontes de exposição para crianças e jovens são fivelas de cintos, fechos metálicos de roupas, armações de óculos e joias. Dentre as joias, os piercings de orelha (brincos) representam a fonte de exposição mais importante e, por serem mais utilizados por mulheres, faz com que a incidência entre elas seja até 20 vezes maior que nos homens [8]. Piercings analisados na República Checa apresentaram teores consideráveis de Ni e, o que é mais preocupante, após serem submetidas a uma simulação com suor artificial, as pecas possuíam a capacidade de liberar o metal no organismo [9]. Outro objeto muito presente no cotidiano são as moedas, que também representam uma fonte importante para um grupo mais abrangente de pessoas, como demonstrado por REZIC et al. [10], na Croácia. Após extração com solução de suor artificial e quantificação por ICP OES, Cu (0,54 a 4,68 µg/cm³), Fe (0.06 a 0.27 µg/cm³). Ni (0,81 a 3,37 μ g/cm³) e Zn (1,55 a 6,51 μ g/cm³) puderam ser determinados, com valores de Ni de 50 a 110 vezes maiores que aqueles recomendados em 40% das moedas testadas. Situação semelhante foi encontrada por NESTLE et al. [11] e LIDÉN e CARTER [12] em moedas de Euro, que continham, em alguns casos, cerca de 240 a 320 vezes o valor tido como seguro.

Frente a isso, uma forma de se minimizar o problema é utilizar estratégias que evitem ou diminuam o contato do metal com a pele, como por agente ligantes ou cremes bloqueadores, que atuam como uma espécie de "luva invisível". Lanolina e petrolato podem atuar como agentes bloqueadores, enquanto que dimetilglioxima

(DMG) ou EDTA, como agentes complexantes [13]. Infelizmente, alguns desses compostos podem apresentar certa toxicidade ou, principalmente, pouca praticidade no uso cotidiano, sendo a diminuição dos teores do metal nos produtos comercializados uma alternativa mais viável. Com essa filosofia, a Comunidade Europeia criou, em 1976, uma resolução onde foram estabelecidos valores máximos de Ni em produtos com contato direto e prolongado com a pele, como brincos, colares, braceletes, anéis, botões e zíperes, por exemplo (Diretiva 76/769/EEC) [14]. Essa diretiva estabelecia, inicialmente, que os produtos deveriam apresentar um teor inferior a 0,05% de Ni para que pudessem ser comercializados. Mais recentemente, após ser substituída pela Diretiva 2004/96/EC, a taxa de migração do metal e não apenas seu teor total passou a ser considerada. Com isso, ficou permitida uma taxa máxima de migração de 0,5 µg/cm²/semana para produtos com contato direto e prolongado com a pele e 0.2 µg/cm²/semana para aqueles que ficam inseridos no corpo [14]. Preocupação semelhante é verificada em normas ASTM (American Society for Testing and Materials), que tratam da qualidade de materiais utilizados em implantes no corpo humano, como ligas de aço inoxidável. Tais aços precisam possuir propriedades mecânicas muito bem controladas e o conhecimento de sua composição é de vital importância, já que essas características dependem dos teores dos metais presentes. No caso das ligas da família 316, por exemplo, a presença de Cr e Mo influencia diretamente na resistência à corrosão, evitando a migração de elementos não desejados para o organismo [15, 16].

Como as joias são, na maioria, ligas metálicas, existem várias estratégias para a quantificação de metais nesses materiais e as mais antigas delas são os métodos clássicos de análise, que envolvem determinações gravimétricas ou volumétricas. Um exemplo típico é a análise volumétrica proposta por SANDELL *et al.* [17], em 1935. Esse estudo é uma modificação do método para a determinação de manganês em aço, baseado na oxidação do metal a permanganato, seguido de sua titulação por uma solução redutora. Na oxidação do Mn⁺² a MnO⁴⁻ foi utilizado o composto persulfato de amônio, sendo que o diferencial do método está no uso combinado de nitrito e arsenito de sódio na etapa de redução (Equação 2, Equação 3 e Equação 4).

$2\mathrm{Mn^{2+}} + 5\mathrm{S_2O_8^{2-}} + 8\mathrm{H_2O} \rightarrow 2\mathrm{MnO_4^-} + 10\mathrm{SO_4^{2-}} + 16\mathrm{H^+}$	Equação 2
$2MnO_4^- + 5As^{3+} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5As^{5+} + 8H_2O$	Equação 3
$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$	Equação 4

Tal combinação promove a redução total do Mn⁷⁺ a Mn²⁺ de maneira mais rápida, facilitando a visualização do ponto final da titulação. Dessa forma, foi obtida boa reprodutibilidade na determinação de Mn mesmo na presença de elementos normalmente presentes em aços, como Cr, Mo, Ni e V. Esse procedimento continua sendo empregado até os dias atuais e é indicado como um dos métodos padrão pela ASTM [18] para a determinação do metal na faixa de concentração de 0,10 a 2,50% em materiais ferrosos. Outro conhecido método gravimétrico, que se baseia na determinação da massa de um produto para o cálculo da quantidade do constituinte de interesse, é a reação da DMG com Ni. Empregado desde o início do século passado, o método tem sido muito estudado, como no trabalho realizado em 1957 por SHARPE e WAKEFIELD [19] ou em 1999, por JUNNILA *et al.* [20].

Por ser tão bem conhecido, é um dos métodos recomendados pela norma ASTM [18] para a determinação de Ni em materiais ferrosos. Resumindo-se o método, após a amostra ser digerida em uma mistura de ácidos, filtrada e diluída, é realizada a adição solução da do reagente DMG а precipitação do composto para Ni-DMG. O precipitado é filtrado e passa por um processo de redissolução e precipitação, para que seja purificado. Por fim, é pesado e a concentração de Ni pode ser calculada seguindo a esteguiometria da reação. Cabe lembrar que, apesar desses métodos clássicos serem ainda muito utilizados devido a sua precisão e exatidão, várias etapas de pré-tratamento são necessárias. Isso não apenas pode levar a perdas dos analitos e contaminações, mas também exige um tempo considerável para a análise, o que acaba diminuindo a frequência analítica.

Além dos métodos clássicos, métodos instrumentais também podem ser empregados. Em tese, qualquer técnica que possua a capacidade de determinar metais pode ser adequada para uso com joias. A adequação de uma técnica será dada por situações específicas, como o elemento de interesse e sua concentração, a quantidade de amostra disponível, eventuais interferências de outros elementos presentes na

matriz, disponibilidade de equipamentos e, não menos importante, o custo de análise. Nessa área, a busca na literatura resultou em uma grande quantidade de artigos e trabalhos que utilizam métodos espectrofotométricos na determinação de metais em ligas metálicas e muito disso se deve à disponibilidade, facilidade de operação e custo de equipamentos. O metal Ni pode ser determinado por meio de medidas espectrofotométricas em sistema de injeção em fluxo com uso de espuma de poliuretano como fase sólida [21]. Dessa forma, o reagente 4-(2-piridilazo)-resorcionol (PAR), pouco seletivo, pode ser empregado na determinação de Ni em presença de Co, Cu, Fe e Zn. Para tanto, adicionou-se à amostra uma solução de KSCN, capaz de complexar com os interferentes, mas não com o elemento de interesse. Esses complexos são retidos na coluna preenchida por espuma de poliuretano. Então, ocorre a reação do Ni com PAR e a absorbância desse novo complexo pode ser medida em comprimento de onda de 498 nm. Os valores obtidos pelo método proposto para materiais de referência de ligas não apresentaram diferenças significativas com relação aos certificados em nível de confiança de 95%. Também foi realizada a comparação com FAAS e ICP OES, apresentando alta concordância entre os valores. Além disso, o uso de coluna para separação proporcionou determinações com relação de interferentes/Ni da ordem de 400 vezes para Fe(III), 200 vezes para Cu(II) e 100 vezes para Zn(II) e Co(II), sendo um método também adequado para uso em outras técnicas, como absorção (FAAS ou ETAAS) ou emissão atômica (ICP OES ou ICP-MS).

A AAS é um dos métodos mais utilizados na rotina de laboratórios e indústrias, devido à adequada sensibilidade para determinações de constituintes maiores e menores, bem como da seletividade da técnica [22]. A determinação de AI, Cr, Mn, Ni e Sn por esse método é indicada pela norma ASTM E350 e, como esperado, cada elemento possui particularidades na sua determinação. O teor de Ni foi determinado em aço após separação dos interferentes em coluna de troca iônica (alquila quaternária de amônio) e a leitura dos valores de absorbância foi realizada em comprimento de onda de 232,0 nm. Seguindo o roteiro proposto pela norma, 11 laboratórios determinaram teores do metal entre 0,0058 e 1,07%, com repetibilidade de 0,002 a 0,052% [18]. Considerando determinações de elementos traço, uma das limitações da FAAS é não apresentar sensibilidade para concentrações menores que mg/L, necessitando de

arranjos alternativos para as análises. Uma alternativa é o uso da ETAAS, que apresenta um ganho de sensibilidade quando comparada a FAAS. Um exemplo é a análise de traços de Pb em aços e ligas de níquel utilizando atomização eletrotérmica com forno de grafite, plataforma de L'Vov e fosfato de amônio como modificador químico, o que possibilitou a determinação do elemento na faixa de 0,2 a 160 mg/kg com grande concordância com os valores certificados [23].

A presença de Pb e a relação entre o teor total (TT) do metal e o teor disponível (TD) em joias de baixo custo comercializadas nos EUA foi investigada por YOST e WEIDENHAMER [24]. Inicialmente, as amostras foram digeridas com HNO₃ 50% (v/v) e medidas por FAAS, para a investigação do TT. Segundo a CPSC norte-americana, essa concentração não deve ser superior a 0,06% (m/m). Para aquelas amostras tidas como não seguras, foi realizado então o estudo sobre o TD, por meio de uma extração a 37°C com HCl 0,07 mol/L por 6 h. Nesse caso, o TD não deve ser maior que 175 µg. Como resultado final, 78% das amostras apresentaram problemas em ambos os casos, mostrando que há uma relação direta entre o alto TT e sua maior disponibilidade. Dessa forma, os autores indicam o uso apenas do TT como alternativa mais prática na classificação das peças. Estudo semelhante foi realizado por WEIDENHAMER et al. [25] em 2010, porém com um enfoque na capacidade de contaminação ambiental pela lixiviação do Pb após o descarte dessas joias. O procedimento experimental utilizado foi o mesmo do estudo anterior e os resultados mostraram que a maioria das joias com teores totais elevados são capazes de gerar uma concentração maior que 5 mg/L, que é o valor indicado pela EPA para a lixiviação aceitável em resíduos sólidos. Isso implicaria em uma eventual contaminação ambiental e os autores recomendam que seja evitado o descarte desses materiais no lixo comum.

Outra técnica que apresenta boa sensibilidade é a ICP OES. Nesse caso, fenômenos de interferência interelementar são menos pronunciados que em absorção atômica e as determinações podem ser realizadas simultaneamente para uma série de elementos, já que as condições de excitação podem ser as mesmas para todos. Além do incremento na sensibilidade, há um aumento na frequência analítica. Um exemplo de como esse tipo de análise pode ser adequada é a determinação de elementos menores em aço visando à preparação de materiais de referência e padrões. Os

elementos estudados, Cr, Mo, Mn e Ni, são constituintes de aços inoxidáveis e seus teores estão intimamente relacionados com as propriedades físicas e químicas, como dureza ou resistência à oxidação. No procedimento indicado, efeitos de interferência do elemento majoritário Fe foram estudados, bem como o uso de padrão interno de Au. Assim, as concentrações dos elementos puderam ser determinadas com incertezas da ordem de 1% quando comparadas aos valores certificados, sem diferenças significativas para um nível de confiança de 95% [26].

Uma comparação da determinação de metais como Fe e Cu em ligas magnéticas por ICP OES e métodos clássicos mostrou que o uso da técnica de emissão proporciona resultados adeguados com maior rapidez e menor consumo de reagentes. Os métodos empregados na determinação de Fe e Cu foram o espectrofotométrico com o-fenantrolina e FAAS, respectivamente, e a comparação dos resultados mostrou que não existem diferenças significativas entre eles. O uso de um sistema automático de digestão por radiação micro-ondas também favoreceu na redução do tempo de análise [27]. Outra avaliação do desempenho das análises com ICP OES foi realizada pelos mesmos autores, mas dessa vez o enfoque foi aplicado à calibração. Foram estudadas a calibração externa e a calibração com padrão interno (Cd e Li) e o uso conjunto se mostrou o mais adequado. Como consequência, valores próximos aos indicados pelos métodos clássicos foram obtidos para B, Cu, Fe e Si e o equipamento passou a operar com maior estabilidade [28]. Além disso, a diminuição no tempo das análises e do consumo de reagente apontada no estudo anterior [27] também foi observada. GAO et al. [29] determinaram o teor do elemento Ir, que é tido como impureza, em joias confeccionadas em Pt após a otimização das condições de análise com a finalidade de se evitar a interferência espectral por Au, Cr, Cu, Fe, Ni e Pt. Ao final, o método proporcionou recuperações para o elemento de 85 a 93%, com desvio padrão relativo na faixa de 0,59 a 1,84%.

Um método que vem se consolidando entre as técnicas espectrométricas modernas é a LIBS, onde pulsos de laser fornecem energia para a vaporização, excitação e emissão de radiação, que será detectada e terá seu espectro analisado [30]. O uso de LIBS em controle de qualidade na indústria siderúrgica foi apontado por NOLL *et al.* [31] como uma alternativa adequada para determinações diretas na linha de

produção, com LOD de 8,5 mg/g para Ni em aço líquido, por exemplo. Desenvolvimentos instrumentais indicam aumentos nas possibilidades de uso da técnica, como a determinação de Sn, Zn e Pb em bronze por meio da otimização do tempo de duração do pulso do laser [32] ou o uso de um laser para a ablação da amostra e um segundo laser independente para a excitação, o que proporciona uma diminuição na interferência causada pela matriz e, portanto, um aumento na sensibilidade da análise [33].

Outra característica da técnica é a grande quantidade de informação proporcionada, com espectros com muitos picos relativos aos elementos. Esse tipo de informação é muito adeguado para uso conjunto com ferramentas guimiométricas, seja na exploração dos dados, classificação ou calibração. Essa estratégia foi utilizada para a identificação de 39 tipos de ligas diversas por métodos não supervisionados, como PCA e análise hierárquica de agrupamentos (HCA), e supervisionados, como Análise Discriminante Múltipla [34]. De forma relativamente rápida e simples, os métodos que empregaram PCA e HCA separaram as ligas em grupo, baseando-se nos espectros de LIBS, e a análise discriminante foi capaz de prever corretamente a classe das amostras para 97% delas. O potencial de associação da técnica com a quimiometria para quantificação é promissor, como no caso de calibração de teor de ouro em peças de joalheria por PLS, que apesar de não fornecer resultados tão precisos como a técnica gravimétrica usualmente empregada, é rápida, segura e não destrutiva. Além disso, com o uso de padrões adequados, podem-se determinar outros elementos além de Au e em posições diferentes na amostra, como numa peça multifacetada, já que proporciona também resolução espacial [35]. O mesmo tipo de estudo foi realizado em outras ligas de joias, com determinações de Au com adequada concordância também por PLS [36-39]. Calibrações de teores em ligas de alumínio também foram realizadas por regressão linear múltipla [40] e redes neurais [41].

Uma interessante aplicação da técnica foi a identificação e calibração de uma série de ligas empregadas em joalheria. Foram obtidos 32 espectros de ligas diversas, sendo que 25 foram usados na calibração e 7 como amostras de previsão. Por meio do cálculo do coeficiente de correlação de postos de Spearman, as amostras puderam ser classificadas de forma adequada [42]. O quilate de peças de ouro pôde ser avaliado por

LIBS em 8 amostras e os valores obtidos, quando comparados com ICP OES, apresentaram diferença de 2 a 4% [43]. A técnica também foi utilizada na determinação da espessura e composição da camada de ouro de recobrimento de joias. Para tanto, a contagem do número de pulsos de laser necessários até que a composição elementar apresente variação foi feita e, pelo conhecimento prévio da capacidade de cada pulso penetrar no metal, a espessura foi calculada. A aplicação desse método pode ser de grande valia para o reconhecimento de fraudes seja na composição, como na espessura de ouro empregada em cada peça [44].

Diferentemente dos métodos discutidos até o momento, a ativação por nêutrons é uma técnica nuclear, onde as amostras são irradiadas por um fluxo de nêutrons. Como consequência, são produzindo radionuclídeos do analito e a energia e intensidade geradas por esses radionuclídeos são utilizadas para determinar as espécies do material, de forma qualitativa e quantitativa. Essa abordagem pode ser utilizada para determinar elementos maiores, menores e traços em ligas de Ni [45] e Fe, por exemplo [46]. Além da determinação de composição de ligas de Fe, aço e Fe-Si, estudos de interferência também foram realizados por MOREIRA et al. [47]. É interessante observar que interferências de Cr em Ti e V, Co em Mn e Mn em V e Fe, puderam ser quantificadas e os teores de 21 elementos foram determinados com erros inferiores a 10%. Dentre esses elementos, estão alguns dificilmente quantificados por outras técnicas, como U, Th e terras raras. A comparação da técnica de NAA com técnicas de emissão atômica mostra que os resultados obtidos para 11 elementos em acos foram melhores com o uso de NAA, com maior exatidão e menores LOD [48]. Devido à dificuldade de acesso a reatores nucleares e pelo desenvolvimento de técnicas sensíveis como ICP-MS, o uso de NAA não é alvo de muitos trabalhos científicos para determinações em joias e ligas metálicas. No Brasil, SAIKI et al. [49] testaram hastes e tarraxas confeccionadas em Ti e aço inoxidável recoberto por ouro e também soluções de lixiviação e meios de cultura utilizados para avaliar o efeito citotóxico das peças. Como resultado, os elementos Ni, Fe e Zn foram encontrados nos extratos das peças folhadas a ouro, que apresentaram efeito tóxico, o que motivou os autores a recomendar um maior rigor no controle de gualidade para os processos de recobrimento e na escolha das matérias primas.

A XRF é muito difundida nos dias atuais devido a sua capacidade de identificar e quantificar espécies inorgânicas de forma rápida, simples e com baixo custo operacional. Além disso, é aplicável a uma extensa faixa de concentração, possui exatidão e precisão analíticas adequadas e necessita de mínimo e, por vezes, nenhum preparo de amostra, sendo, em geral, uma técnica não destrutiva [50]. Pensando nisso, Lu et al. [51] utilizaram a técnica na determinação de metais preciosos em peças de ouro. Com o auxílio de um sistema de colimação, um microfeixe foi gerado com diâmetro de 0,1 a 5 mm, conferindo maior resolução espacial às análises. Assim, o teor de Au (37,5 a 99,99%) em padrões contendo Ag e Cu pôde ser determinado com apenas 60 s de irradiação, com valores de desvio padrão inferiores a 0,4%. Como aplicação, foram analisados o fecho e a corrente de um colar de ouro 18 K. Numa peça desse quilate, é esperado um teor mínimo de 75% do metal, mas na corrente o teor determinado foi de apenas 71%. No fecho, esse teor foi de cerca de 91% e, por meio do cálculo da média ponderada em função das massas dessas partes, verificou-se que os 75% de Au foram respeitados. Os autores observaram que a técnica não só é capaz de verificar teores médios do metal, mas também a falta de homogeneidade nas peças. Outro estudo análogo foi realizado em 1996 com um equipamento com tubo de raios X com alvo de W, detector de estado sólido de Ge e quantificação por PF. Foram analisados dois conjuntos de padrões de ouro 14 a 16 K (58 a 75%) por XRF e pelo método de referência, que é a copelação. A copelação é um método no qual a amostra é fundida em alta temperatura em uma mufla e os óxidos das impurezas, que foram formados pela oxidação com o oxigênio do ar, são absorvidos por um cadinho poroso. Como os metais nobres não sofrem esse processo, acabam permanecendo como uma esfera no fundo do cadinho e, então, o Au pode ser separado da Ag dissolvendo-se a esfera com HNO₃. A comparação dos resultados indicou erros inferiores a 1% para os teores obtidos por XRF [52]. STANKIEWICZ et al. [53] produziram 16 amostras certificadas de referência para a avaliação por XRF de uma série de guilates disponíveis comercialmente em joias. Normalmente, a concentração de Au varia de 33 a 99,99% (8 a 24 quilates) e os elementos Ag, Cu, Ni, Pd e Zn também estão presentes. Ao final do processo de fabricação, dez laboratórios foram convidados a participar da certificação das ligas por meio de técnicas como copelação,

potenciometria, ICP OES e AAS. A discrepância entre os valores medidos por XRF e pelos métodos químicos foi de 0,01 a 0,07%, mostrando que, com a correção matemática dos efeitos interelementares, a técnica é eficiente para a análise de várias ligas de Au. Após a otimização das variáveis voltagem (50 kV), diâmetro do colimador (0,6 mm), tempo de irradiação (60 s) e uso de filtro metálico (Ni), JURADO-LÓPEZ et al. [54] determinaram o teor de Au em itens espanhóis de joalheria por XRF. Para a validação do método, amostras certificadas foram analisadas e, nesse caso específico, os valores de concentração de Au obtidos por PF foram ligeiramente superiores aos determinados por copelação. Isso ocorre devido ao método de PF se basear para a quantificação em espectros das espécies puras, enquanto que nas ligas alguns fenômenos de interferência podem ocorrer, como a sobreposição de picos de Au por picos de Cu. Para as peças com teor do metal entre 70-80% (218 amostras), os resultados foram concordantes com aqueles obtidos por copelação em um intervalo de confiança de 99%, sendo o erro médio absoluto de 0,15%. O mesmo ocorreu para a faixa de 50-70% (68 peças), com erros de 0,18% e 0,26%, para amostras com menos de 50% (64 peças). Dessa forma, os autores puderam comprovar a aplicação da técnica na substituição das análises por copelação, com a vantagem de não destruir a joia. Com relação à presença de elementos potencialmente alergênicos, HAMANN et al. [55] determinaram Ni em brincos na China e Tailândia. Com um teste preliminar com DMG, cerca de um terço das amostras foram classificadas como possuindo concentrações preocupantes e que poderiam causar um processo alérgico em pessoas com predisposição. Outra informação interessante obtida pelos pesquisadores foi que a XRF conseguiu indicar a presença do metal em algumas amostras que haviam sido consideradas como livres de Ni pelo teste inicial.

Instrumentalmente, a análise por XRF teve um grande avanço como técnica com o advento de detectores semicondutores de Si(Li), Ge(Li) e HPGe (germânio hiperpuro), que possibilitaram discriminar raios X de energias próximas. Como desvantagem, esses detectores possuem alto custo e necessidade de serem resfriados à temperatura criogênica, o que acabava limitando seu uso ao interior dos laboratórios. Nos últimos 10 anos, com o crescente desenvolvimento na tecnologia de detectores resfriados por efeito Peltier, como detectores de diodo de Si-PIN ou de CdTe-PIN, que tem menores

dimensões, funcionam à temperatura ambiente, possuem desempenhos próximos aos dos detectores criogênicos e com custo quase uma ordem de grandeza menor, a XRF com equipamento portátil (FPXRF, do inglês Field Portable X-Ray Fluorescence) mostrou-se totalmente factível. Esse cenário sugere que a FPXRF parece ser ideal para análises não destrutivas em campo [56, 57]. Dentre esses estudos, o equipamento portátil está muito ligado a análises de peças com valor histórico, pois não apenas associa a característica não destrutiva da técnica, preservando o material, mas também evita que as peças tenham que ser retiradas dos museus e levadas a laboratórios, o que poderia representar um grave problema de segurança [58-59]. CESAREO et al. [60, 61] utilizaram um equipamento portátil de pequeno porte construído com um tubo de raios X de Ag e um detector de Si-PIN resfriado termoeletricamente para investigar a composição de uma série de joias e artefatos fabricados pela civilização Moche, que habitava a costa norte do Peru entre 50 e 700 A.C. Cerca de 50 peças encontradas nas escavações das tumbas reais de Sinpán tiveram os teores de Au, Ag e Cu determinados. As peças confeccionadas em ligas de ouro apresentaram composição média de 70% de Au, 20% de Ag e 10% de Cu, enquanto que os objetos em ligas de prata, com 92% de Ag, 5% de Cu e 3% de Au, sendo que as concentrações puderam ser obtidas de forma não destrutiva e no local. O mesmo tipo de análise foi desenvolvido em amostras de origem anglo-saxônica [62], húngara e bizantina [63] e diversas peças dos séculos VII a I a. C. [64].

Mais que isso, a XRF pode ser empregada como uma ferramenta de mapeamento na análise preliminar de um material de interesse (*screening*), como é a proposta desse capítulo de tese. WEIDENHAMER *et al.* [65] avaliaram não apenas o teor total de Cd em joias de baixo preço comercializadas nos EUA, mas também sua biodisponibilidade por ensaios com extração por solução salina e com HCl diluído e posterior quantificação por FAAS. Para facilitar o trabalho, inicialmente as amostras foram irradiadas por XRF e aquelas que apresentaram teores elevados de Cd foram escolhidas para o teste de biodisponibilidade. De 612 amostras iniciais, 273 delas possuíam concentração superior a 10000 mg/kg do elemento e, entre essas amostras, aquelas com as 69 maiores concentrações foram testadas. Ao final do estudo, os autores demonstraram que essas joias poderiam ser uma ameaça à saúde das crianças, pela natureza bioacumulável e

altamente tóxica do Cd. Estudo semelhante foi desenvolvido por COX e GREEN [66] no estado da Califórnia, EUA, com 1511 peças adquiridas entre os anos de 2008 e 2009. Dessa vez, a concentração de Pb foi investigada e, para as amostras com teores superiores ao recomendado pela legislação local, de 600 mg/kg em joias para crianças, testes com digestão e quantificação por ICP-MS foram realizados por um laboratório independente. Os maiores problemas nessas amostras foram encontrados nos fechos, medalhas e pingentes, sendo os valores em algumas dessas peças de 5 a 93 vezes maiores que a legislação. Esses resultados indicam a viabilidade de uso de XRF com esse propósito.

3 - Parte Experimental

3.1 - Amostras

No estudo, foram utilizadas joias e bijuterias adquiridas no Brasil e na Espanha, sendo esse conjunto composto por colares, pulseiras, brincos e anéis. Dentre o total das 107 amostras, havia indicação de procedência para uma boa parte delas, com algumas fabricadas no México, Filipinas, China, Índia e as demais, por não terem essa informação, foram atribuídas como brasileiras. As amostras adquiridas em Madri, Espanha, de procedência indiana e chinesa, traziam a indicação de que não possuíam Ni e Pb em sua composição (*Ni free and Lead free*). Também foram verificadas as concentrações dos metais em 10 peças de *piercings* de procedência chinesa (alargadores de orelha, *piercings* de umbigo, orelha e sobrancelha), adquiridos no mercado popular de Campinas, SP.

Como única forma de pré-tratamento, as peças foram classificadas, limpas com lenços de papel e, então, analisadas diretamente, sempre com o cuidado de amostrar a maioria dos pontos que pudessem apresentar variações de composição. Um exemplo é um colar composto por uma corrente, seu fecho e uma medalha. Com essa abordagem, foram irradiados 17 pontos para as 10 amostras de *piercings*, por exemplo.

3.2 - Condições de irradiação

Para as irradiações, foram empregados um espectrômetro de XRF de bancada (Shimadzu, modelo EDX700) e um espectrômetro portátil de XRF (Innov-X, modelo Alfa6500). As condições operacionais dos equipamentos podem ser vistas na Tabela 13.

Tabela 13. Condições operacionais dos espectrômetros de XRF para as análises de joias, bijuterias e *piercings*.

Equipamento	Shimadzu EDX700	Innov-X Alfa6500
Alvo do tubo de raios X	Rh	Та
Voltagem aplicada (kV)	50	40
Corrente (µA)	Variável	20,5
Filtro	Sem filtro	Cu (250 μm)
Atmosfera	ar	ar
Tempo morto do detector (%)	25	-
Resolução (keV)	0,02	0,22
Tempo de irradiação (s)	100	5

Usando o equipamento portátil, foram analisadas 52 pulseiras, 28 colares, 21 brincos e 6 anéis, totalizando mais de 400 medidas nas diferentes partes de cada peça. Com o equipamento de bancada, foram realizadas análises de 52 pulseiras e 28 colares, porém anéis e brincos não puderam ser analisados com este equipamento devido à dificuldade de se fixar as peças no ponto exato em que o feixe de raios X deveria incidir. Algumas amostras foram analisadas no suporte que acompanha o equipamento portátil e a maioria delas, diretamente no modo manual.

Todas as medidas foram realizadas em triplicata para cada ponto amostrado e posteriormente foram calculadas as médias. A quantificação dos elementos foi realizada por meio das rotinas comerciais disponibilizadas pelos fabricantes, pelo método de PF [67].

O cálculo dos limites de detecção (LOD) para o equipamento portátil foi obtido com o uso de ligas metálicas planas com diferentes teores de Ag, Au, Cu, Ni e Pb (UPA Technology Inc. Thickness Standard Ag-Cu 10132-3, Au-Cu-Ni 10132-1 e Sn-Pb-8 11048, EUA). Para o estudo das recuperações, foram utilizadas amostras de ligas metálicas certificadas de aços C4340, 316 e 416 (KR5100 e KR5101, Metal Samples Company, EUA). Todas as medidas foram realizadas nas mesmas condições de operação dos equipamentos, conforme descrito na Tabela 13.

3.3 - Cálculo dos limites de detecção (LOD) e de recuperação

Usualmente, os programas computacionais utilizados na quantificação por PF não fornecem os valores de LOD para os metais analisados e, como essa é uma informação importante na avaliação da validade de uma análise, os limites foram estimados com a construção de curvas analíticas e com o uso da área líquida do sinal de fundo como estimativa do desvio padrão do branco. O método de PF [67] é um método com grande capacidade de resolver interferências por efeitos interelementares nas amostras, desde que a matriz dessas amostras não seja muito complexa, como é o caso de ligas metálicas. Seu princípio baseia-se em estabelecer uma relação entre a intensidade de uma dada linha de emissão com a concentração do elemento fluorescente. Contudo é necessário ter conhecimento prévio das constantes físicas, sensibilidades elementares, fator geométrico, eficiência do detector e dos valores do coeficiente de absorção de massa para cada elemento, além da faixa de energia de interesse. Assim, não é necessário obter uma curva analítica como aquelas regidas pela lei de Beer-Lambert ($A = \varepsilon LC$) para absorção de radiação e nem seu coeficiente linear.

Para contornar o problema, foram irradiados padrões metálicos certificados, de forma que fosse possível criar curvas de calibração para os elementos Ni, Cu, Ag, Au e Pb, normalmente presentes nas joias. As curvas foram construídas utilizando os valores de concentração fornecidos pelo método de PF, calculados pelos softwares dos equipamentos, e as áreas dos picos Kα dos elementos. A área e o sinal de fundo utilizado na estimativa do desvio padrão do branco foram obtidos com o uso dos

programas WinSPEDAC 2.2 e WinQxas 1.30, ambos fornecidos gratuitamente pela *International Atomic Energy Agency* [68].

Além dessa figura de mérito, foram calculadas as recuperações para os materiais certificados de aço C4340, 316 e 416. Os valores de concentração foram determinados em triplicata nas amostras e em todas elas estava indicada a presença dos elementos Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Ni, que são elementos normalmente encontrados nas bijuterias.

4 - Resultados e Discussão

4.1 - Limites de detecção (LOD) e recuperação

Os limites de detecção foram calculados conforme indicado pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [69]:

$$LD = \frac{3\sigma}{s}$$
 Equação 5

onde *LOD* é o limite de detecção, σ é a estimativa do desvio padrão do branco e *s*, o coeficiente angular da curva analítica. A comparação entre esses limites pode ser visualizada na Figura 21.



Figura 21. Comparação dos valores de LOD para Ag, Au, Cu, Ni e Pb determinados nas amostras de ligas metálicas nos equipamentos portátil e de bancada.

Enquanto os valores de LOD para Au, Ni e Pb são concordantes, há uma grande diferença para o elemento Cu e Ag. Isso pode ser explicado pelo fato do equipamento portátil utilizar um filtro do metal na irradiação das peças, o que proporciona uma melhora significativa na eficiência de detecção para o elemento. Outro caso com uma grande variação entre os valores de LOD é para o elemento Ag, onde o equipamento portátil mostra uma melhor eficiência na resolução das linhas Lα e Lβ da Ag, que são levadas em consideração para a quantificação do metal. Cabe ressaltar aqui que os valores obtidos para os LOD são suficientemente baixos para que esses equipamentos possam ser empregados de maneira satisfatória nas determinações em amostras de joias e bijuterias.

No caso específico do Ni, os valores obtidos de 0,2 g/100g tanto para o equipamento de bancada como para o portátil, são superiores ao valor máximo de 0,05 g/100g recomendado pela CE. Porém, como em grande parte das amostras os valores foram superiores ao LOD, isso indica que não há comprometimento da qualidade das análises realizadas. Caso os valores determinados fossem inferiores ao LOD, haveria uma faixa de concentração onde nada poderia ser afirmado sobre a qualidade das amostras, porém essa situação deve ser observada com extremo cuidado e o uso de estimativas de LOD em comparação com resultados de outros conjuntos de amostra, com composições diferentes, será discutido logo adiante.

A Tabela 14 apresenta uma comparação dos valores calculados de LOD com teores máximos indicados em normas ASTM F138-08 e F139-08 [15, 16], já que esses materiais apresentam uso compatível com joias e bijuterias.

Tabela 14. Comparação dos valores de LOD para os metais Cu e Ni com aqueles indicados nas normas ASTM F138-08 e F139-08 (g/100g).

Elomonto	Limite de detecção			
Liemento	Bancada Portátil Normas [15,1			
Cu	0,4	0,03	máximo de 0,50	
Ni	0,2	0,2	13 a 15	

Podemos observar que os LOD são adequados para a verificação de conformidade dos elementos com as normas e os equipamentos podem ser utilizados sem qualquer prejuízo. Além disso, os valores obtidos para os LOD de Ag e Au, que apresentam elevado valor econômico, são inferiores aos teores normalmente presentes nas joias, mostrando ser possível usar a técnica na verificação da composição desses materiais.

No segundo parâmetro estudado, podemos observar que, quando as condições de irradiação são mais próximas das ideais, com superfícies mais planas e lisas, ou seja, sem grandes problemas de geometria, o cálculo das recuperações é bastante adequado para os metais presentes nas amostras. Esses valores podem ser encontrados na Tabela 15.

Considerando os valores de recuperação para o elemento Ni, observa-se que, para as ligas C4340 e 316, há uma grande coincidência com os valores certificados. Para a primeira liga, C4340, a recuperação média do elemento Ni é de 91 e 94% para o instrumento de bancada e o portátil, respectivamente, enquanto que para a liga 361, os valores são de 101 e 100%. O único caso em que essa tendência não se repete é o da liga 416, pois a concentração do metal (0,43 g/100g) é significativamente inferior àquelas presentes nas demais ligas. Isso indica que não só a geometria irregular pode desfavorecer os resultados das análises, mas também que, obviamente, uma menor concentração aumenta as dificuldades de quantificação.

Outro exemplo muito elucidativo é a recuperação do elemento Cu, cuja quantificação só foi realizada pelo equipamento de bancada em 2 ligas, com recuperações médias de 76 e 83%, enquanto que no portátil não foi detectado em nenhuma delas. É importante observar que apesar do valor de Cu nessas amostras ser de 5 a 6 vezes maior que o LOD calculado para o metal no equipamento portátil (0,03 g/100g), isso não garante a sua detecção e nem mesmo deve ser utilizado como uma previsão de detecção.

Tabela 15. Recuperações médias obtidas para os materiais certificados de aços C4340, 316 e 416 ($^{1}g/100g$, $^{2}\%$, n = 3).

Aço C4340						
Flomonto	Cortificado ¹	Band	cada	Portátil		
Elemento	Certificado -	Obtido ¹	Recuperação ²	Obtido ¹	Recuperação ²	
Cr	0,82	0,91 ± 0,01	111	$0,9 \pm 0,2$	106	
Cu	0,15	0,13 ± 0,02	83	-	-	
Fe	95,59	96,4 ± 0,1	101	$96,6 \pm 0,4$	101	
Mn	0,72	$0,69 \pm 0,03$	96	$0,7 \pm 0,1$	90	
Мо	0,25	0,28 ± 0,01	112	0,24 ± 0,01	96	
Ni	1,72	1,56 ± 0,03	91	1,6 ± 0,3	94	
		A	Aço 316			
Elomonto	Cortificado ¹	Band	cada	Por	rtátil	
Elemento	Certificado -	Obtido ¹	Obtido ¹ Recuperação ²		Recuperação ²	
Cr	16,55	17,6 ± 0,2	106	$17,3 \pm 0,7$	104	
Cu	0,19			-	-	
Fe	68,723	67,4 ± 0,7 98		$68,5 \pm 0,6$	100	
Mn	1,74	1,8 ± 0,2	1,8 ± 0,2 103		75	
Мо	2,1	$2,48 \pm 0,06$	2,48 ± 0,06 119		102	
Ni	10,48	10,6 ± 0,4 101		10,5 ± 0,5	100	
		A	Aço 416			
Elomonto	Cortificado ¹	Band	cada	Por	rtátil	
Liemenio	Certificado	Obtido ¹	Recuperação ²	Obtido ¹	Recuperação ²	
Cr	12,45	13,23 ± 0,08	106	$12,2 \pm 0,1$	98	
Cu	0,19	$0,145 \pm 0,009$	76	-	-	
Fe	85,036	85,2 ± 0,1	100	86,9 ± 0,2	102	
Mn	0,9	$0,99 \pm 0,03$	110	$0,90 \pm 0,07$	100	
Мо	0,07	$0,099 \pm 0,06$	143	$0,073 \pm 0,006$	100	
Ni	0,43	0,26 ± 0,02	60	-	-	

Essas considerações só se aplicam ao conjunto de amostras utilizado originalmente no cálculo do LOD, sendo um excelente exemplo prático do efeito interelementar na quantificação por XRF e PF. Na estimativa do LOD, as amostras eram compostas por apenas 3 elementos (Au, Cu e Ni) e são, portanto, menos complexas que aquelas dos aços, constituídas por 6 metais (Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Ni). Além do número de espécies, suas concentrações também diferem e, no caso dos aços (0,15 a 0,19 g/100g), são menores que nas amostras usadas no cálculo de LOD (52 a 100 g/100g). Com isso, a não detectabilidade do Cu nos aços pode ser explicada convenientemente.

4.2 - Investigação dos elementos Ni e Pb

A detecção de metais foi realizada em 26 colares, sendo que em vários deles houve concordância não apenas entre os elementos presentes, mas também com relação aos teores, isso quando se comparam os resultados obtidos em ambos os equipamentos. Um exemplo é o da amostra C07 (Figura 22), na qual o elemento Ni foi quantificado com teor de 5 g/100g em ambos os equipamentos.

Outro exemplo de concordância entre medidas é a amostra C20 (Figura 22), onde os teores de Ni e Pb encontrados no pingente são próximos de, respectivamente, $24 \pm 2 e 1,1 \pm 0,2 g/100g$ no portátil e $26 \pm 2 e 1,00 \pm 0,02 g/100g$ no de bancada. Além disso, os elementos Cu e Fe também foram quantificados com concordância, o que pode ser explicado pelo fato da peça possuir uma geometria favorável às medidas. Entende-se por geometria favorável a ausência de imperfeições superficiais significativas, como alterações pronunciadas na forma e na rugosidade, o que poderia gerar uma variação muito grande na angulação da peça ou na distância entre a posição ótima de incidência do feixe de raios X e a posição real de medida. As variações de valores ocorrem, nesses casos, devido ao fato do método de PF assumir que os ângulos de irradiação e detecção são rigorosamente os mesmos. Mudanças nesses parâmetros poderiam causar espalhamentos diferenciados e, portanto, um aumento no desvio entre as medidas na mesma amostra. Uma forma de minimizar os erros gerados é a adição de um fator de correção para cada valor das energias de excitação e das

energias características, o que torna o processo matemático bastante complexo [70]. Como alternativa, um maior cuidado no posicionamento da peça no equipamento pode ser uma solução mais aplicável para análises em grande número, como aqui se propõe.



amostra C07



amostra C20



amostra P06





amostra P19 *piercings* Figura 22. Amostras de colares, pulseiras e *piercings* utilizados no estudo para determinação de Ni, Pb e outros metais.

Além dessas considerações, observa-se para a amostra C20 que os teores de Ni são superiores ao indicado na diretiva 94/27/EC da Comunidade Europeia, que é de 0,05% para o elemento em produtos que estão em contato direto e prolongado com a pele, como joias. A embalagem do fabricante desta amostra indica que o produto é livre de Ni (*nickel free*), o que parece não corresponder com a realidade.

O fato de a peça medida ser plana e lisa deve ter diminuído o efeito da geometria e favorecido a obtenção de desvios menores entre as medidas. Na mesma peça, quando se analisam as correntes, os resultados não seguem a mesma tendência anterior, uma vez que a região de medida é estreita, cilíndrica e rugosa. Essas características alteram de maneira significativa a geometria, fazendo com que a cada medida o feixe de raios X incida na peça com distâncias e ângulos diferentes. Isso se reflete nos valores de Ni, que diferem em 53% entre os equipamentos ($21 \pm 1 = 45 \pm 2$ g/100g para o portátil e bancada, respectivamente). Porém, novamente esses valores estão muito acima dos limites indicados pela legislação, colocando as amostras como virtualmente alergênicas.

Situação semelhante ocorre nas pulseiras, como na amostra P06, onde os teores de Ni $(0,78 \pm 0,02 e 0,93 \pm 0,08 g/100g$ para o equipamento de bancada e portátil, respectivamente) e de Pb $(4,2 \pm 0,1 e 7,1 \pm 0,4 g/100g)$ apresentam relativa concordância. Essa concordância se deve, mais uma vez, à geometria favorável da peça (Figura 22), que apresenta regiões lisas e planas.

Porém, nem sempre essa tendência é observada e os valores podem ser consideravelmente diferentes, como acontece na amostra C13, que é um bom exemplo desse comportamento (Figura 22). Aqui, os teores de Ni detectados apresentam uma grande variação, conforme indicado na Tabela 16, muito provavelmente pelas características da peça analisada. A alteração da geometria de medida pode ser causada pela forma esférica da amostra, que dificulta que a irradiação seja realizada sempre nas mesmas condições, ou seja, com a mesma distância ou ângulo de incidência dos raios X. Isso pode ser mais intenso para o equipamento portátil, que tem seu posicionamento realizado de forma manual.

Tabela 16. Comparação	dos	valores	obtidos	para	0	elemento	Ni	na	amostra	C13	em
ambos os equipamentos	(g/10	0g).									

Parte irradiada	Bancada	Portátil
Esfera menor	-	10 ± 1
Esfera média	14 ± 1	-
Esfera maior	$4,3 \pm 0,7$	1,2 ± 0,2
Corrente	10,8 ± 0,3	$5,4\pm0,5$

Apesar dessa falta de concordância, todos os valores obtidos são superiores aqueles indicados na resolução da CE, que é de 0,05%, mostrando mais uma vez que, apesar da maior dispersão de valores, a técnica se presta muito bem à investigação qualitativa das joias.

Na pulseira P19 (Figura 22), os valores de Ni encontrados são, respectivamente, de 7,0 \pm 0,2 e 4,4 \pm 0,3 g/100g para os equipamentos de bancada e portátil, o que corresponde a uma variação de 58% com relação ao menor valor. Podemos observar, mais uma vez, que essas concentrações são superiores ao limite de 0,05%, o que já a configuraria como uma amostra com problemas pela legislação. Apesar disso, há concordância para os elementos majoritários dessa amostra, que são o Cu (53 g/100g) e Ag (39 g/100g). Nos *piercings* (Figura 22), os elementos encontrados em todas as amostras foram Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Ni e os teores podem ser vistos na Tabela 17.

Elomonto	Banc	ada	Portátil		
Elemento	Menor valor	Maior valor	Menor valor	Maior valor	
Fe	$0,27 \pm 0,02$	$70,5 \pm 0,1$	$0,33 \pm 0,06$	75 ± 2	
Cr	$12,80 \pm 0,03$	$19,4 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,7$	$19,2 \pm 0,3$	
Mn	$1,29 \pm 0,08$	$16,5 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$	$15,2 \pm 0,9$	
Ni	$0,44 \pm 0,03$	$69,5 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,2$	$34,2 \pm 0,4$	
Cu	0,33 ± 0,01	$26,6 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	$45,2 \pm 0,6$	
Мо	$0,050 \pm 0,004$	2,77 ± 0,01	$0,32 \pm 0,01$	$2,4 \pm 0,1$	

Tabela 17. Faixas de concentração para os principais elementos quantificados nas amostras de *piercings* (g/100g).

O caso mais crítico, pelos motivos já comentados, é o do elemento Ni, onde o teor foi superior a 0,05% em 80% das peças, o que seria suficiente para induzir processos alérgicos em pessoas com predisposição. Além disso, foi indicada a presença do elemento Pb em uma das peças com concentração de 1,8 \pm 0,1 g/100g. Para efeito de comparação, os valores encontrados para Ni em ambos os equipamentos podem ser visualizados na Figura 23.



Figura 23. Comparação dos teores de Ni encontrados nas amostras de *piercings* nos equipamentos de bancada e portátil.

Com relação à precisão das medidas, uma tendência que se repete em boa parte das determinações é que os valores dos desvios padrão para as medidas no equipamento portátil são maiores que os valores encontrados para o equipamento de bancada. Para a pulseira P06, por exemplo, na quantificação do elemento Ni, os desvios entre as medidas para bancada e portátil, respectivamente, são de 0,02 e 0,08 g/100g e para Pb, de 0,1 e 2 g/100g. Alguns fatores operacionais podem ajudar a explicar essa tendência, como a dificuldade de se manter o equipamento portátil na mesma posição quando em leituras no modo manual, uma vez que pequenas

alterações na angulação e no posicionamento podem associar um maior ruído nas leituras. Além disso, medidas realizadas com menores tempos de irradiação podem estar sujeitas a desvios mais significativos, pois o número de contagens é menor e a relação sinal ruído é prejudicada.

Apesar disso, a técnica apresenta adequada capacidade de detecção e quantificação para os vários elementos presentes nas amostras, que são investigados em uma única irradiação e com a vantagem de preservar a integridade da peça após sua irradiação, pois possui caráter não destrutivo. Como mencionado na seção 3.2 (Condições de Irradiação), as análises ocorreram em um curto intervalo de tempo, que é ainda mais reduzido quando se emprega o equipamento portátil, que necessita de apenas 5 s por análise, em comparação com os 100 s necessários para o equipamento de bancada. Esses 100 s podem ser considerados praticamente desprezíveis se comparamos com uma análise tradicional por via úmida, que emprega etapas que demandam tempo como a digestão da amostra, o preparo de padrões e o descarte e tratamento de resíduos. Com a XRF, não há necessidade de se utilizar ácidos concentrados, por exemplo, evitando a exposição do analista a riscos, além de não tornar necessário o consumo de gases como acetileno, no caso de FAAS, ou argônio, no caso de ICP OES, o que eleva o custo das análises [71]. Outro fator muito interessante para o emprego do equipamento portátil é que as análises podem ser realizadas em campo, tornando uma ferramenta bastante adequada no controle de qualidade dos materiais.

Os valores de concentração para os elementos detectados por ambos os equipamentos em todas as amostras são apresentados em tabelas no Capítulo 6 (Anexos 1 a 6).

4.3 - Análises de metais nobres

O uso da XRF é indicado não só para aquelas situações onde ocorre a suspeita de contaminação das joias, mas também na quantificação de metais que apresentam alto valor econômico, como Ag e Au. Em algumas amostras, esses metais puderam ser

detectados e quantificados, com resultados concordantes entre os equipamentos, como para os colares e pulseiras da Figura 24.



amostra C16



amostra C27



amostra P21



amostra P15



amostra P36

Figura 24. Amostras de colares e pulseiras utilizadas no estudo para a determinação dos metais nobres Au e Ag.

Para a amostra C16, foi quantificado um teor de Ag de 75,2 \pm 0,8 e 81 \pm 5 g/100g para o equipamento de bancada e o portátil, respectivamente. Mais uma vez, por questões de geometria da peça, houve uma variação entre os valores medidos nos equipamentos, sendo o desvio maior entre as medidas do portátil, que são mais afetadas por variações no posicionamento do feixe. Esse comportamento é ainda mais pronunciado para o Ni, com um teor de 21,1 \pm 0,7 g/100g no de bancada e de 13 \pm 2 g/100g para o portátil, o que ainda assim indica uma real capacidade dessa peça de provocar reações alérgicas em pessoas com sensibilidade ao metal.

Na amostra C27, que apresentou Au na corrente $(3,4 \pm 0,4 \text{ g}/100\text{g} \text{ pelo bancada e} 5,7 \pm 0,3 \text{ g}/100\text{g} \text{ pelo portátil}) e na medalha (4 \pm 2 \text{ g}/100\text{g} \text{ pelo bancada e} 6,4 \pm 0,9 \text{g}/100\text{g} \text{ pelo portátil}), as variações novamente podem ser atribuídas à geometria, porém no caso da medalha, há uma influência da composição do material polimérico que a preenche, já que é indicado no equipamento de bancada um teor de 2,2 \pm 0,9 g/100g de Br. Isso muito provavelmente ocorre devido ao feixe atravessar a camada metálica e irradiar o material polimérico, levando a um valor muito diverso para as concentrações (Figura 24).$

Em pulseiras (Figura 24), como na amostra P15, Ag foi detectada (93,7 \pm 0,5 g/100g e 96 \pm 1 g/100g para bancada e portátil, respectivamente) e na amostra P21, Au (39 \pm 2 e 42,9 \pm 0,5 g/100g para bancada e portátil, respectivamente). Em ambos os casos, os desvios entre as medidas foram relativamente baixos, da ordem de 2%, o que pode ser atribuído à geometria favorável para as irradiações. Na amostra P36 (Figura 24), que apresentou um teor de Ag de 42 \pm 7 e 40 \pm 8 g/100g (bancada e portátil, respectivamente), foi detectado um teor de 15 \pm 2 e 12 \pm 1 g/100g de Ni (bancada e portátil, respectivamente). Isso mostra que joias ou bijuterias com preços mais elevados nem sempre são eficientes na tentativa de se evitar o contato com o elemento por pessoas com histórico de predisposição a alergia a Ni.

4.4 - Avaliação da resistência à corrosão em piercings

Diferentemente das joias ou bijuterias tradicionais, peças como os *piercings* permanecem em contato direto e constante com a pele. Esse maior tempo de contato do material metálico com o suor pode acarretar na sua corrosão e na migração dos metais para o organismo [2]. Portanto, esse é um critério importante a ser avaliado sobre a qualidade de uma liga metálica. Um exemplo dessa preocupação é indicado em normas como as ASTM F138-08 [15], F139-08 [16] e ISO 5832-1 [72]. Nesse caso, a concentração de Cr e Mo, calculada por meio da Equação 6, deve ser superior a 26%.

$$%Cr + 3.3 \cdot %Mo \ge 26.0$$
 Equação 6

Quando isso não é respeitado, pode ocorrer uma corrosão localizada por um pite superficial que atinge verticalmente o interior da peça. Aços inoxidáveis estão sujeitos a esse tipo de corrosão e a adição de Cr e, principalmente, Mo pode evitar o desgaste, justificando o controle de suas concentrações [73]. Como os teores dos elementos Cr e Mo podem ser facilmente determinados pelo método proposto, os valores da Equação 6 foram calculados para as amostras de *piercings* (Figura 22) e estão compreendidos entre 13 e 20%, não atendendo, portanto, à recomendação das normas (Tabela 18), com exceção da amostra L3, de 27,8%.

Amostra	%Cr + 3,3.%Mo	Amostra	%Cr + 3,3.%Mo
P1	18,1	P5	16,2
P2	17,6	P6	14,0
P3	13,6	P6	19,8
P3	15,6	L1	18,8
P4	18,8	L2	19,0
P4	18,9	L3	27,8
P5	18,8	L4	14,7

Tabela 18. Valores calculados para a resistência à corrosão para as amostras de piercings (%).

5 - Conclusão Parcial

No estudo de joias, bijuterias e *piercings* pôde-se observar uma das melhores situações de trabalho para XRF com o método de PF, já que o efeito interelementar é menos pronunciado devido à menor complexidade das amostras, compostas de ligas. Dessa forma, é completamente possível verificar teores de metais nobres ou alergênicos, com adequada detectabilidade, baixos desvios e boas concordâncias entre os valores determinados. Além dessas vantagens, associa-se o fato de que as amostras não são destruídas durante a análise, o que é muito interessante devido ao valor econômico de algumas joias. Com relação aos teores encontrados de Ni, há uma preocupação evidente, pois grande parte das amostras possui concentração suficiente para desencadear processos alérgicos em pessoas propensas, o que indicaria a necessidade de um cuidado maior pelas agências governamentais da área de saúde.

6 - Referências Bibliográficas

- SAINT-MEZARD, P.; ROSIERES, A.; KRASTEVA, M.; BERARD, F.; DUBOIS, B.; KAISERLIAN, D. & NICOLAS, J. "Allergic contact dermatitis". *Eur. J. Dermatol.*, 14(5): 284-295, 2004.
- 2. FLINT, G. N. "A metallurgical approach to metal contact dermatitis". *Contact Dermatitis*, **39**(5): 213-221, 1998.
- **3.** AMERICAN CONTACT DERMATITIS SOCIETY. http://www.contactderm.org/i4a/ pages/index.cfm?pageid=3467, acessada em Março de 2013.
- **4.** GARNER, L. A. "Contact dermatitis to metals", *Dermatol. Ther.*, **17**(4): 321-327, 2004.
- 5. KEROSUO, H.; KULLAA, A.; KEROSUO, E.; KANERVA, L. & HENSTEN-PETTERSEN, A. "Nickel allergy in adolescents in relation to orthodontic treatment and piercing of ears". *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthoped.*, **109**(2): 148-154, 1996.
- MARKS, J. G.; BELSITO, D. V.; DELEO, V. A.; FOWLER, J. F.; FRANSWAY, A. F.; MAIBACH, H. I.; MATHIAS, C. G.; PRATT, M. D.; RIETSCHEL, R. L.; SHERERTZ, E. F.; STORRS, F. J. & TAYLOR, J. S. "North American contact dermatitis group patch-test results, 1998-2000". *Am. J. Contact. Dermat.*, 14(2): 59-62, 2003.
- 7. DUARTE, I.; AMORIM, J. R.; PERÁZZIO, E. F. & SCHMITZ-JUNIOR, R. "Dermatite de contato por metais: prevalência de sensibilização ao níquel, cobalto e cromo". *An. Bras. Dermatol.*, **80**(2): 137-142, 2005.
- 8. MORTZ, C. G. & ANDERSEN, K. E. "Allergic contact dermatitis in children and adolescents". *Contact Dermatitis*, **41**(3): 121-130, 1999.
- **9.** POUZAR, M.; SCHMIDT, M.; KREJČOVÁ, A. & ČERNOHORSKÝ, T. "Nickel Release from Piercing Jewellery", *SRX Chemistry*, **2010**: 1-6, 2010.
- **10.** REZIĆ, I.; ZEINER, M. & STEFFAN, I. "Determination of allergy-causing metals from coins". *Monatsh. Chem.*, **140**(2): 147-151, 2009.
- **11.** NESTLE, F. O.; SPEIDEL, H. & SPEIDEL, M. O. "Metallurgy: high nickel release from 1- and 2-euro coins". *Nature*, **419**(6903): 132.
- **12.** LIDÉN, C. & CARTER, S. "Nickel release from coins". *Contact Dermatitis*, **44**(3): 160-165, 2001.
- **13.** GAWKRODGER, D. J.; HEALY, J. & HOWE, A. M. "The prevention of nickel contact dermatitis. A review of the use of binding agents and barrier creams". *Contact Dermatitis*, **32**(5): 257-265, 1995.
- BIESTERBOS, J.; YAZAR, K. & LIÉDEN, C. "Nickel on the Swedish market: followup 10 years after entry to force of the EU Nickel Directive". *Contact Dermatitis*, 63(6): 333-339, 2010.

- **15.** ANON. "Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S31673) [ASTM F138-08]". *American Society for Testing Materials*, 2008.
- **16.** ANON. "Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Sheet and Strip for Surgical Implants (UNS S31673) [ASTM F139-08]". *American Society for Testing Materials*, 2008.
- **17.** SANDELL, E. B.; KOLTHOFF, I. M. & LINGANE, J. J. "A modified persulfatearsenite method for manganese with special reference to steel analysis". *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **7**(4): 256-258, 1935.
- **18.** ANON. "ASTM Standard E350, 95 (2005)e1". *American Society for Testing Materials*, 2007.
- **19.** SHARPE, A. G. & WAKEFIELD, D. B. "The basis of the selectivity of dimethylglyoxime as a reagent in gravimetric analysis". *J. Chem. Soc.*, **1957**: 281-285, 1957.
- **20.** JUNNILA, P.; LATVALA, M.; MATILAINEN, R. & TUMMAVUORI, J. "Optimization of the gravimetric determination method of nickel as dimethylglyoximate for nickel raw materials". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365**(4): 325-331, 1999.
- FERREIRA, S. L. C.; JESUS, D. S.; CASSELLA, R. J.; COSTA, A. C. S.; CARVALHO, M. S. & SANTELLI, R. E. "An on-line solid phase extraction system using polyurethane foam for the spectrophotometric determination of nickel in silicates and alloys". *Anal. Chim. Acta*, **378**(1-3):287-292, 1999.
- 22. WELZ, B. & SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3^a ed., Weinheim, Wiley-VCH, 1999.
- 23. MILE, B.; ROWLANDS, C. C. & JONES, A. V. "Single calibration method for the determination of lead in nickel alloys and steels by electrothermal atomic absorption spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**(7): 1069-1073, 1992.
- 24. YOST, J. L. & WEIDENHAMER, J. D. "Accessible and total lead in low-cost jewelry items". *Integrated Environ. Assess. Manag.*, **4**(3): 358-361, 2008.
- 25. WEIDENHAMER, J. D.; NEWMAN, B. E. & CLEVER, A. "Assessment of leaching potential of highly leaded jewelry". *J. Hazard. Mater.*, **177**(1-3): 1150-1152, 2010.
- MERSON, S. & EVANS, P. "A high accuracy reference method for the determination of minor elements in steel by ICP-OES". J. Anal. At. Spectrom., 18(4): 372-375, 2003.
- 27. WÜSTKAMP, D.; KUCHARKOWSKI, R. & BROEKAERT, J. A. C. "Highly accurate analysis of soft magnetic alloys by automated sample digestion and simultaneous ICP-OES". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**(3-4): 281-283, 1996.
- 28. WÜSTKAMP, D.; KUCHARKOWSKI, R. & BROEKAERT, J. A. C. "Improved accuracy for the analysis of soft magnetic alloys by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry by using advanced standardization procedures". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354**(7-8): 879-882, 1996.
- **29.** GAO, R.; DU, Y. & YANG, P. "Determination of iridium in platinum jewelry alloys by ICP-AES". *Appl. Mech. Mater.*, **79**: 248-253, 2011.
- **30.** PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L. M. C. & GONZAGA, F. B. "Laser induced breakdown spectroscopy". *J. Braz. Chem. Soc.*, **18**(3): 463-512, 2007.
- **31.** NOLL, R.; BETTE, H.; BRYSCH, A.; KRAUSHAAR, M.; MÖNCH, I.; PETER, L. & STURM, V. "Laser-induced breakdown spectrometry applications for production control and quality assurance in the steel industry". *Spectrochim. Acta, Part B*, **56**(6): 637-649, 2001.
- **32.** ELHASSAN, A.; GIAKOUMAKI, A.; ANGLOS, D.; INGO, G. M.; ROBBIOLA, L. & HARITH, M. A. "Nanosecond and femtosecond laser induced breakdown spectroscopic analysis of bronze alloys". *Spectrochim. Acta, Part B*, **63**(4): 504-511, 2008.
- **33.** WINDOM, B. C. & HAHN, D. W. "Laser ablation-laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS): A means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response". *J. Anal. At. Spectrom.*, **24**(12): 1665-1675, 2009.
- **34.** GOODE, S. R.; MORGAN, S. L.; HOSKINS, R. & OXSHER, A. "Identifying alloys by laser-induced breakdown spectroscopy with a time-resolved high resolution echelle spectrometer". *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**(9): 1133-1138, 2000.
- **35.** JURADO-LÓPEZ, A. & LUQUE-DE-CASTRO, M. D. "Chemometric approach to laser-induced breakdown analysis of gold alloys". *Appl. Spectrosc.*, **57**(3): 349-352, 2003.
- AMADOR-HERNÁNDEZ, J.; GARCÍA-AYUSO, L. E.; FERNÁNDEZ-ROMERO, J. M. & LUQUE-DE-CASTRO, M. D. "Partial least squares regression for problem solving in precious metal analysis by laser induced breakdown spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, 15(6): 587-593, 2000.
- **37.** JURADO-LOPÉZ, A. & LUQUE-DE-CASTRO, M. D. "Laser-induced breakdown spectrometry in jewellery industry. Part II: quantitative characterisation of goldfilled interface". *Talanta*, **59**(2): 409-415, 2003.
- GARCÍA-AYUSO, L. E.; AMADOR-HERNÁNDEZ, J.; FERNÁNDEZ-ROMERO, J. M. & LUQUE-DE-CASTRO, M. D. "Characterization of jewellery products by laserinduced breakdown spectroscopy". *Anal. Chim. Acta*, 457(2): 247-256, 2002.
- ORTIZ, M. C.; SARABIA, L.; JURADO-LÓPEZ, A. & LUQUE-DE-CASTRO, M. D. "Minimum value assured by a method to determine gold in alloys by using laserinduced breakdown spectroscopy and partial least-squares calibration model". *Anal. Chim. Acta*, 515(1): 151-157, 2004.
- **40.** DOUCET, F. R.; BELLIVEAU, T. F.; FORTIER, J. L. & HUBERT, J. "Use of chemometrics and laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative analysis of major and minor elements in aluminum alloys". *Appl. Spectrosc.*, **61**(3): 327-332, 2007.

- **41.** INAKOLLU, P.; PHILIP, T.; RAI, A. K.; YUEH, F. & SINGH, J. P. "A comparative study of laser induced breakdown spectroscopy analysis for element concentrations in aluminum alloy using artificial neural networks and calibration methods". *Spectrochim. Acta, Part B*, **64**(1): 99-104, 2009.
- **42.** JURADO-LÓPEZ, A. & LUQUE-DE-CASTRO, M. D. "Rank correlation of laserinduced breakdown spectroscopic data for the identification of alloys used in jewelry manufacture". *Spectrochim. Acta, Part B*, **58**(7): 1291-1299, 2003.
- **43.** BURAKOV, V. S. & RAIKOV, S. N. "Quantitative analysis of alloys and glasses by a calibration-free method using laser-induced breakdown spectroscopy". *Spectrochim. Acta, Part B*, **62**(3): 217-223, 2007.
- **44.** JURADO-LÓPEZ, A. & LUQUE-DE-CASTRO, M. D. "Laser-induced breakdown spectrometry in the jewellery industry. Part I. Determination of the layer thickness and composition of gold-plated pieces". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**(5): 544-547, 2002.
- ZAIDI, J. H.; WAHEED, S. & AHMED, S. "Determination of trace impurities in nickel-based alloy using neutron activation analysis". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 242(2): 259-263, 1999.
- **46.** ZAIDI, J. H.; WAHEED, S. & AHMED, S. "Determination of trace impurities in ironbased alloy using neutron activation analysis". *Radiochim. Acta*, **88**(3-4): 233-237, 2000.
- MOREIRA, E. G.; VASCONCELLOS, M. B. A. & SAIKI, M. "Instrumental neutron activation analysis applied to the determination of the chemical composition of metallic materials with study of interferences". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 264(1): 45-50, 2005.
- CINCU, E.; MANEA, I.; MANU, V.; BARDOS, D.; SIMA, O.; GUSTAVSSON, I.; VERMAERCKE, P.; VAJDA, N.; MOLNAR, Z. & POLKOWSKA-MOTRENKO, H. "Comparative performance of INAA and other spectroscopy techniques in the elemental analysis of stainless steel materials". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 274(1): 199-205, 2007.
- **49.** SAIKI, M.; ROGERO, S. O.; COSTA, I.; CORREA, O. V. & HIGA, O. Z. "Characterization of ear piercing studs and their corrosion products by neutron activation analysis". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **248**(1): 133-136, 2001.
- 50. JENKINS, R. X-Ray Fluorescence. 2ª ed., New York, Wiley-Interscience, 1999.
- LU, R.; LE, A.; GU, Y.; WU, G. & ZHU, J. "Precious metals assay by means of microbeam XRF technology". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 104(1-4): 595-601, 1995.
- **52.** HONKIMÄKI, V.; HÄMÄLÄINEN, K. & MANNINEN, S. "Quantitative X-ray fluorescence analysis using fundamental parameters: application to gold jewelry". *X-Ray Spectrom.*, **25**(5): 215–220, 1996.
- **53.** STANKIEWICZ, W.; BOLIBRZUCH, B. & MARCZAK, M. "Gold and gold alloy reference materials for XRF analysis". *Gold Bulletin*, **31**(4): 119-125, 1998.

- **54.** JURADO-LÓPEZ, A.; LUQUE-DE-CASTRO, M. D. & PÉREZ-MORALES, R. "Application of energy-dispersive X-ray fluorescence to jewellery samples determining gold and silver". *Gold Bulletin*, **39**(1): 16-21, 2006.
- **55.** HAMANN, C. R.; HAMANN, D. J.; HAMANN, Q. J.; HAMANN, C. P.; BOONCHAI, W.; LI, L. & THYSSEN, J. P. "Assessment of nickel release from earrings randomly purchased in China and Thailand using the dimethylglyoxime test". *Contact Dermatitis*, **62**(4): 232-240, 2010.
- 56. KHUSAINOV, A. K.; ANTONOVA, T. A.; BAHLANOV, S. V.; DERBIN, A. V.; IVANOV, V. V.; LYSENCO, V. V.; MOROZOV, F.; MOURATOV, V. G.; MURATOV, V. N.; PETUKHOV, Y. A.; PIROGOV, A. M.; POLYTSIA, O. P.; SAVELIEV, V. D.; SOLOVEI, V. A.; YEGOROV, K. A. & ZHUCOV, M. P. "Portable γ- and X-ray analyzers based on CdTe p-i-n detectors" *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 428(1): 223-231, 1999.
- **57.** LONGONI, A.; FIORINI, C.; LEUTENEGGER, P.; SCIUTI, S.; FRONTEROTTA, G.; STRÜDER, L. & LECHNER, P. "A portable XRF spectrometer for non-destructive analyses in archaeometry", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **409**(1-3): 407-409, 1998.
- PAPPALARDO, L.; KARYDAS, A. G.; KOTZAMANI, N.; PAPPALARDO, G.; ROMANO, F. P. & ZARKADAS, C. "Complementary use of PIXE-alpha and XRF portable systems for the non-destructive and in situ characterization of gemstones in museums" *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.*, 239(1-2): 114-121, 2005.
- **59.** GUERRA, M. F. "An overview on the ancient goldsmith's skill and the circulation of gold in the past: the role of x-ray based techniques". *X-Ray Spectrom.*, **37**(4): 317-327, 2008.
- CESAREO, R.; CALZA, C.; DOS-ANJOS, M.; LOPES, R. T.; BUSTAMANTE, A.; FABIAN, J.; ALVA, W. & CHERO, L. "Pre-Columbian alloys from the royal tombs of Sipán; energy dispersive X-ray fluorescence analysis with a portable equipment". *Appl. Radiat. Isot.*, 68(4-5): 525-528, 2010.
- 61. CESAREO, R.; BUSTAMANTE, A.; FABIAN, J.; CALZA, C.; DOS-ANJOS, M.; LOPES, R. T.; ALVA, W.; CHERO, L.; ESPINOZA, M.; GUTIERREZ, R.; RODRIGUEZ, R. & SECLEN, M. "Portable equipment for a non-destructive analysis of pre-Columbian metal artefacts from the Royal Tombs of Sipán by energy-dispersive X-ray fluorescence". X-Ray Spectrom., 40(1): 37-46, 2011.
- **62.** BROWN, P. D. C. & SCHWEIZER, F. "X-ray fluorescent analysis of anglo saxon jewellery". *Archaeometry*, **15**(2): 175-192.
- 63. SÁNDOR, Z.; GRESITS, I. & JUHÁSZ, M. K. "X-ray analysis of medieval coins and jewellery". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **256**(2): 283-288, 2003.
- **64.** KARYDAS, A. G.; KOTZAMANI, D.; BERNARD, R.; BARRANDON, J. N. & ZARKADAS, C. "A compositional study of a museum jewellery collection (7th-1st BC) by means of a portable XRF spectrometer". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **226**(1-2): 15-28, 2004.

- **65.** WEIDENHAMER, J. D.; MILLER, J.; GUINN, D. & PEARSON, J. "Bioavailability of Cadmium in Inexpensive Jewelry", *Environ. Health Perspect.*, **119**(7): 1029-1033, 2011.
- **66.** COX, C. & GREEN, M. "Reduction in prevalence of lead-containing jewelry in California following litigation and legislation". *Environ. Sci. Technol.*, **44**(16): 6042-6045.
- **67.** NAGATA, N. & BUENO, M. I. M. S. "Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementares na análise quantitativa por fluorescência de raios X". *Quim. Nova*, **24**(4): 531-539, 2001.
- **68.** INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. http://www-naweb.iaea.org/napc/ physics/ps/soft.htm, acessada em Março 2013.
- **69.** CURRIE, L. A. "Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities". *Pure & Appl. Chem.*, **67**(10): 1699-1723, 1995.
- **70.** BONIZZONI, L.; MALONI, A. & MILAZZO, M. "Evaluation of effects of irregular shape on quantitative XRF analysis of metal objects". *X-Ray Spectrom.*, **35**(6): 390-399, 2006.
- **71.** KRUG, F. J. *Métodos de Preparo de Amostras, Fundamentos sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar.* 1^ª ed., Piracicaba, ed. por F. J. Krug, 2008.
- 72. AZEVEDO, C. R. F. "Characterization of metallic piercings". *Eng. Fail. Anal.*, **10**(3): 255-263, 2003.
- **73.** CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 2002.

Capítulo 3 - Avaliação do teor de Ni em joias, bijuterias e "piercings" por XRF

CAPÍTULO 4

DETERMINAÇÃO DE Na⁺ E K⁺ EM AMOSTRAS DE SAL DE COZINHA DO TIPO REFINADO, *LIGHT* E MARINHO POR XRF

Capítulo 4 - Determinação de Na⁺ e K⁺ em amostras de sal de cozinha do tipo refinado, "light" e marinho por XRF

1 - Objetivo Específico

Nesse capítulo são apresentados resultados da quantificação do teor de Na e K em amostras de sal de cozinha do tipo comum, seja refinado ou marinho, e do tipo *light* por meio do uso da técnica de EDXRF, para fins de controle de qualidade e atendimento à regulamentação da área. Mais que isso, usar a calibração univariada e modelos de PLS como alternativas para a determinação de Na, um elemento leve e que, por conta disso, não é quantificado de maneira eficiente pelo método de PF, normalmente empregado em análises por XRF.

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 - Sal de cozinha

O sal de cozinha é um dos produtos mais presentes e importantes na história da humanidade, com relatos apontando seu uso há 5 mil anos na Babilônia, Egito e também por civilizações pré-colombianas. A composição do sal de cozinha é basicamente NaCl e, dependendo do processo de fabricação, também pode conter impurezas como MgSO₄ ou CaSO₄, por exemplo. Sua importância se deve à capacidade de realçar o sabor dos alimentos, sendo usado como tempero, além de poder ser empregado como conservante, mantendo os alimentos próprios para o consumo por um maior período de tempo [1].

Atualmente, estão disponíveis quatro tipos de sal: sal de cozinha, marinho, kosher e de rocha. Diferentemente dos três primeiros tipos, o sal de rocha contém impurezas não comestíveis e não é empregado na alimentação, mas pode ser utilizado para derreter o gelo de estradas ou calçadas congeladas em regiões onde os invernos são rigorosos. O sal marinho, retirado manualmente da superfície de áreas de evaporação, não passa por tantas etapas de refino e preserva uma maior quantidade de minerais em sua composição, sendo considerada a alternativa mais nutritiva. Além de atuarem como nutrientes, esses minerais podem conferir colorações variadas ao sal, o que também se torna uma característica atrativa para o produto. De forma semelhante ao sal marinho, o sal kosher também é produzido por evaporação, mas é revolvido constantemente durante sua secagem, gerando um sal em flóculos que se dispersa mais facilmente durante o preparo dos alimentos. Por fim, o mais popular de todos os sais, o sal de cozinha refinado, que pode ser obtido por mineração ou pela secagem de salmouras, passa por um processo de refino que o torna isento de impurezas e com uma granulometria mais fina, o que facilita o seu uso [1].

No Brasil, a ANVISA é o órgão responsável por determinar os critérios de conformidade para os produtos alimentícios e, segundo definição da agência, só pode ser classificado como sal de cozinha o "cloreto de sódio cristalizado extraído de fontes naturais". Esse material pode ainda ser dividido em duas classes, os sais do tipo 1, denominados sal comum e aqueles do tipo 2, o sal refinado. O processo de refino consiste, basicamente, de etapas de trituração do sal grosso ou cristalização da salmoura, sua purificação, secagem, peneiramento, adição dos aditivos (iodo e antiumectantes) e, por fim, seu acondicionamento. Para que possa ter sua venda autorizada, deve atender aos seguintes critérios de qualidade: determinação granulométrica, umidade a 150°C, teor de insolúveis em água, teor de cálcio, magnésio e sulfato, além dos exames microscópico e microbiológico [2-5].

2.2 - A fortificação do sal e o caso do iodo

Além de seu fim primário, que é o de temperar os alimentos, e por ter um uso universal, a fortificação do sal pode ser útil na disponibilização de nutrientes que naturalmente não estão disponíveis a certas populações. Um exemplo é a adição de ortofosfato férrico, que ajuda na diminuição da carência de ferro, principalmente em regiões onde o arroz e o milho, pobres no elemento, formam a base da dieta. Além do metal, ácido ascórbico também é adicionado ao produto, pois favorece a absorção do Fe pelo organismo, evitando a anemia [6]. Dois estudos realizados na Índia por VINODKUMAR e RAJAGOPALAN [7, 8] demonstram os benefícios da multifortificação do sal na saúde de grupos de crianças de 7 a 11 e 5 a 15 anos de idade. Além de Fe, na forma de FeSO₄ complexado, foram adicionadas as vitaminas A, B1, B2, B6, B12, ácido fólico, niacina, pantotenato de cálcio e o elemento iodo. Os experimentos

conduzidos mostraram que os nutrientes se mantinham estáveis após o cozimento e foram capazes de aumentar significativamente os níveis de hemoglobina e glóbulos vermelhos no sangue, de vitamina A sérica e de iodo na urina. Um aumento na capacidade cognitiva das crianças que consumiram o sal fortificado também foi verificado quando em comparação ao grupo de controle, que consumiu o sal convencional.

Com a intenção de se evitar o surgimento de cáries em crianças e adultos, alguns países acrescentam compostos de flúor ao sal e, na maioria dos casos, os resultados comprovaram sua eficiência como veículo para o elemento, que é metabolizado pelo organismo de forma muito semelhante ao flúor ingerido com a água fluoretada [9]. O uso desses sais na Suíça a partir do ano de 1955 [10], na França desde 1986 [11], na Alemanha, em 1991 [12], e em países das Américas [13], da Europa Central e do Leste são exemplos dessa estratégia [14].

O caso mais conhecido de fortificação em sal é pela adição do elemento iodo, principalmente na forma de KIO₃. Essa medida evita que indivíduos com deficiência do elemento apresentem um comprometimento da glândula tireoide, o que poderia causar um quadro de hipertireoidismo. Quando isso ocorre, surgem complicações como bócio, retardo mental, baixa estatura e surdo-mudez, por exemplo. Caso essas guatro manifestações sejam simultâneas, esse mal é denominado cretinismo. Por ser consumido de forma constante e ter o risco de sobredose guase nulo, é um meio excelente de disponibilização de iodo, sendo estimado que atualmente o sal iodado esteja disponível para cerca de 1 bilhão de pessoas ao redor do mundo [15]. No Brasil, a resolução RDC nº 130, de 2003, estabelece os limites para a adição do elemento ao sal comercializado no país, que é de 20 a 60 mg/kg [16]. A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda que, em países com consumo médio de 10 g de sal ao dia, o teor de iodo por quilograma de sal deve estar compreendido entre 20 e 40 mg. Por conta disso, no ano de 2011, a ANVISA apresentou uma proposta (consulta pública nº 35) para diminuir essa faixa para 15 a 45 mg/kg, já que segundo a Pesquisa de Orçamentos Domiciliares do Ministério da Saúde, realizada em 2003, o consumo diário de sal no país é de 9,6 g que, somado ao sal dos alimentos processados, totalizaria um consumo final de 12g [17].

Devido a essa importância legal, sua determinação é uma necessidade e vários métodos analíticos podem ser empregados para esse fim. Um exemplo é a determinação espectrofotométrica, como o método que se utiliza da capacidade do iodeto catalisar a oxidação do violeta de pirocatecol pelo $K_2S_2O_8$. Com as análises sendo realizadas em fluxo, foi possível determinar o elemento na faixa de 0,5 a 5 mg/L, com frequência analítica de 60 determinações por hora. Em duas amostras comerciais de sal de cozinha, os valores obtidos foram de 83 ± 2 e 173 ± 2 µg de KI por g de sal, que são concordantes com os resultados da análise volumétrica realizada para comparação [18].

No Brasil e em vários países, adiciona-se KIO₃ como fonte de iodo devido a sua maior estabilidade e, por isso, SILVA et al. [19] desenvolveram um método espectrofotométrico baseado na sua conversão a I₃⁻ em presença de H₃PO₄, seguido da medida nos dois máximos de absorção, em 288 e 352 nm. Na amostra de sal refinado, foram encontrados 37,4 ± 0,1 mg/kg de KIO₃ e, no sal grosso, 63,7 ± 0,2 mg/kg. Esses resultados foram condizentes com aqueles obtidos na titulação iodométrica, porém a massa de sal necessária para a análise foi de apenas 0,15 a 0,21 g contra 20 a 50 g da análise volumétrica. Dessa forma, não só foi possível determinar KIO₃ nas amostras, mas também estimar a homogeneidade da distribuição do iodo no sal de cozinha. Um método alternativo é a oxidação das espécies de iodo presentes no sal a l⁻ e, então, em meio ácido e na presença de IO₃⁻ e Cl⁻, a ICl₂⁻. O íon ICl₂⁻ tem a capacidade de descolorir o corante vermelho de metila e essa perda de intensidade pode ser medida espectrofotometricamente a 520 nm. Assim, l⁻ e IO₃⁻ puderam ser determinados com desvio padrão relativo de 3,6% e resultados concordantes com o método de comparação, que foi a titulação com Na₂S₂O₃ [20]. Esse método volumétrico de análise foi empregado por RAJKOVIC [21] em amostras de sal de Belgrado, Sérvia. Nesse caso, a fonte de iodo adicionada ao sal foi KI e todo o l presente na amostra foi, inicialmente, oxidado a IO_3^- que, então, foi reduzido a I_2 . O iodo elementar pôde ser titulado nesse ponto com a solução padronizada de Na₂S₂O₃ e, pela estequiometria, o teor de KI foi determinado. De seis amostras comerciais estudadas, apenas uma delas apresentou um teor de 12,02 mg/kg, que é inferior ao recomendado pela legislação do país, de 17 mg/kg de KI. Os desvios padrão relativos foram de 0,81 a 2,94% para uma faixa de concentração do composto de 17,05 a 30,19 mg/kg, mostrando que o método possui alta precisão e reprodutibilidade.

A cromatografia de troca iônica foi empregada por KUMAR et al. [22] em amostras de sal da Índia. Para tanto, o excesso de CI⁻, que poderia interferir na determinação, foi removido com o emprego de cartuchos cromatográficos de Ag e, então, a solução pôde ser injetada num cromatógrafo com coluna AS-11 e detecção condutimétrica. Com esse arranjo, recuperações de l⁻ de 98 a 103% foram obtidas para soluções de água pura, com 1% de NaCl e 2% de sal iodado. O método apresenta, em comparação com métodos espectrofotométricos, vantagens de diminuição de interferência, pelo processo de pré-tratamento, e um menor tempo de análise, sendo uma alternativa viável para análises de rotina. De forma semelhante, REBARY et al. [23] empregaram cromatografia iônica, mas dessa vez com detecção amperométrica e tendo como único preparo prévio das amostras a redução do IO₃⁻ a I⁻ por Na₂S₂O₅. O sucesso do método pôde ser creditado ao incremento de resolução para a coluna AS-11 obtido com o uso de uma solução de HNO₃ 50 mmol/L como eluente e da grande sensibilidade e seletividade da detecção amperométrica para I⁻. Uma sofisticação do método foi realizada por pesquisadores chineses que utilizaram a cromatografia iônica acoplada a um sistema de deteccão de ICP-MS, sendo possível diferenciar as espécies de iodo com uma coluna aniônica de 50 mm de comprimento e com solução 8 mmol/L de (NH₄)₂CO₃ como fase móvel. O tempo necessário de separação foi de apenas 170 s e os LOD obtidos foram de 0,015 e 0,081 μ g/L para IO₃⁻ e I⁻, respectivamente [24].

Outras técnicas analíticas podem determinar iodo em sal de cozinha, como a fotometria de chama, que foi empregada por KUMAR *et al.* [25] na quantificação de forma simples, rápida, sensível e precisa, com faixa de concentração de iodo de 3,2 a 110 mg/L. A determinação indireta de Γ por meio do seu potencial de reduzir o íon Cr^{6+} a Cr^{3+} foi realizada com a combinação da extração em fase sólida e FAAS. O excesso de íon Cr^{6+} , que resta na solução após a reação com I^- , é levado a reagir com o composto 1,5-difenilcarbazida. Nesse ponto, o complexo formado é retido em uma coluna Amberlite XAD-16, sendo então eluído e quantificado em um espectrômetro de FAAS. Dessa forma, I^- foi quantificado em uma amostra comercial de sal com concentração de 43,7 ± 0,6 mg/kg, com erro relativo de -5% [26]. A comparação da

técnica de ICP OES com arranjo radial e axial foi realizada por OLIVEIRA *et al.* [27] em estudo que levou em consideração fenômenos de efeito de memória e de interferência nas determinações. Por meio de um planejamento experimental, demonstrou-se que a configuração axial é cerca de 5 vezes mais sensível que a radial e que a utilização de um meio contendo aminas terciárias solúveis em água (CFA-C) minimiza o efeito de memória quando em comparação com um meio com HNO₃. Além disso, o uso de soluções de calibração contendo Na⁺ resolveu o problema de interferência do íon de forma adequada, determinando iodo com recuperações dentro da faixa de tolerância de 80 a 120%. Para as amostras estudadas, a recuperação foi superior a 100%, porém jamais superou a faixa tolerável. Finalmente, técnicas nucleares, como a ativação neutrônica [28, 29], e eletroanalíticas, como a voltametria [30] e amperometria [31], podem ainda ser citadas como opções para a estimativa da concentração de iodo em amostras de sal.

2.3 - Determinação elementar em sal de cozinha

Existe também o interesse de se detectar e quantificar a presença de elementos estranhos ao sal de cozinha. Uma técnica muito empregada para esse fim é a FAAS, utilizada por vários pesquisadores para determinar a concentração de elementos como Co, Fe, Zn, Cd e Pb. Um exemplo típico é o estudo desenvolvido por KHANIKI *et al.* [32] com amostras de sal refinado adquiridas na cidade de Teerã, Irã. As amostras, após serem digeridas em bloco digestor, foram analisadas e os elementos AI (5,8 ± 0,6 mg/kg), Cd (0,9 ± 0,3 mg/kg), Cu (1,2 ± 0,9 mg/kg), Fe (18 ± 6 mg/kg), Pb (1,6 ± 0,9 mg/kg) e Zn (6,0 ± 2,5 mg/kg) puderam ser quantificados. Os valores dos elementos Cd e Pb foram superiores aqueles recomendados pelo *Codex Alimentarius* iraniano, que é de 0,2 e 1 mg/kg, respectivamente. Algumas estratégias podem ser aplicadas à técnica de FAAS para incrementar sua sensibilidade e seu poder de detecção, como a separação e pré-concentração por extração em fase sólida. SOYLAK *et al.* [33] utilizaram como fase sólida uma coluna preenchida com resina Amberlite XAD-1180, um copolímero de poliestireno e divinilbenzeno que possui uniformidade no tamanho de poros e alta área superficial, e HNO₃ 1 mol/L em acetona como eluente. Dessa forma,

os autores conseguiram determinar Cr. Co. Mn e Ni nas amostras de sal, com limites de detecção de 0,27, 0,11, 0,13 e 0,086 mg/kg, respectivamente. Os mesmos autores préconcentraram Cd com um fator de enriquecimento de 50 vezes em amostras de sal e água de torneira, porém dessa vez a fase sólida empregada foi a resina de metacrilato Chromosorb 105. Com esse arranjo, um LOD de 2,5 µg/L foi obtido, com desvios padrão relativos inferiores a 4% e recuperações superiores a 95% em experimentos de adição e recuperação [34]. O elemento Cd foi quantificado com um fator de préconcentração de 200 vezes e LOD de 5,0 µg/L por meio do uso de discos de sílica-C18 modificados por uma base de Schiff, que possui a capacidade de adsorver o elemento. Nas amostras comerciais estudadas não houve indício de contaminação, uma vez que o elemento estava presente em concentração inferior ao limite de detecção [35]. O uso do ácido violúrico, capaz de formar complexos com alguns íons metálicos, e a capacidade de uma coluna composta por nanotubos de carbono de adsorver esses complexos formados foi explorada por SOYLAK e MURAT [36]. Os autores conseguiram obter limites de quantificação de 0,36 mg/kg (Cu), 0,43 mg/kg (Pb), 0,15 mg/kg (Co) e 0,38 mg/kg (Fe), com desvios padrão relativos inferiores a 10%. Nas amostras de sal estudadas. Fe foi guantificado na faixa de 1,6 a 6,4 mg/kg. Pb foi encontrado em uma amostra com teor de 5,0 mg/kg e os demais elementos, abaixo dos limites de quantificação. Extrações líquido-líquido também podem incrementar a capacidade de determinação da técnica de FAAS. AMORIM e FERREIRA [37] utilizaram uma solução de ditizona 0,125% (m/v) e 4-metil-2-pentanona na extração e pré-concentração de íons Cd e Pb em amostras de sais consumidos na cidade de Salvador, Brasil. Após a separação das fases, a porção orgânica foi aspirada diretamente para o espectrômetro e os elementos foram determinados de forma sequencial. Um fator de enriquecimento superior a 80 foi obtido, bem como LOD de 0,3 μg/kg para Cd e 4,2 μg/kg para Pb. Nas amostras, o teor de Cd variou de 1 a 7 μg/kg e o de Pb, de 33 a 106 µg/kg, sendo que esses valores são inferiores ao estabelecido pela legislação como seguro, que é de 500 e 2000 µg/kg, respectivamente. Estudo semelhante foi realizado no Irã, empregando pirrolidina ditiocarbamato de amônio (APDC) e 4-metil-2-pentanona como fase líguida extratora. Os valores médios de concentração obtidos em 30 amostras de sal foram 0.024 (Cd), 0.438 (Pb) e 0.021

mg/kg (Hg), sendo que nenhum dos elementos superou o valor máximo permitido pela legislação, que é de 0,5, 2 e 0,1 mg/kg, respectivamente [38].

Outra estratégia aplicada a FAAS é a coprecipitação, como no uso de um sistema ácido violúrico-Cu(II), que tem a capacidade de precipitar os íons Fe e Pb. Após a reação, o precipitado foi separado, dissolvido com HNO₃ 1 mol/L e os metais, analisados por FAAS, com LOD de 0,18 μ g/L para Fe e 0,16 μ g/L para Pb. As concentrações de Fe nas amostras de sal foram de 0,6 ± 0,1 a 3,6 ± 0,2 g/kg e ficaram abaixo do limite de detecção para Pb [39]. A coprecipitação também foi empregada na determinação de Cu, Ni, Co, Mn, Pb e Cd em 28 amostras de sal da Turquia, Egito e Grécia. Dessa vez, Dy(III) foi adicionado à solução dos sais e o pH foi ajustado para a formação do Dy(OH)₃, que coprecipita com os metais de interesse. As faixas de concentração encontradas foram de 0,17 a 0,47 (Cu), 0,16 a 1,57 (Ni), 0,22 a 0,48 (Co), 0,26 a 4,68 (Mn), 0,50 a 1,64 (Pb) e 0,14 a 0,30 mg/kg (Cd). Uma observação interessante feita pelos autores é que os níveis desses elementos nos sais brutos são maiores que nos sais refinados, o que demonstra que o processo de refino pode ser capaz de eliminar os contaminantes presentes [40].

Ainda aparece na literatura um menor número de estudos relacionando outras técnicas com a determinação elementar em sal de cozinha, como a quantificação de Hg por CVAAS [41] e voltametria [42], As e Sb por HGAAS [43], Zn por espectrofotometria [44], Ni por ICP OES [45] e 27 elementos por coprecipitação e ICP OES [46], além de BrO₃⁻ por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS, do inglês *Liquid Chromatography - Tandem Mass Spectrometry*) [47].

2.4 - O sódio e a saúde humana

Ainda que diversos estudos façam referência à presença de elementos estranhos ao sal de cozinha, tanto como contaminantes ou aqueles deliberadamente adicionados ao produto, uma grande atenção é dada ao consumo de Na⁺, que está diretamente associado com algumas doenças importantes. A hipertensão arterial, por exemplo, é um grave problema de saúde pública, acometendo um número considerável de pessoas, de variadas idades e classes sociais, podendo levar ao desenvolvimento de

problemas cardíacos, como o infarto do miocárdio, e ao acidente vascular cerebral [48-50]. Além da ingestão de Na⁺, estão relacionados ao aumento da pressão arterial a falta de atividade física regular, o sobrepeso, o estresse, o uso do tabaco e álcool, o envelhecimento, entre outros fatores [48]. No Brasil, alguns estudos localizados apontam prevalências de hipertensão de 20 a 45% da população adulta [48]. Estima-se também que a ingestão diária do elemento no país seja próxima a 4,5 g por pessoa [51], que é mais que o dobro daquele recomendado pela OMS, de apenas 2 g de Na (ou 5 g de NaCl) [52].

Atualmente, a maior fonte de Na⁺ para populações de países desenvolvidos é devido ao consumo de alimentos industrializados e processados, sendo que nos EUA e na Europa esse valor chega a 75% do total. Enquanto um filé bovino com batatas fritas preparado no próprio domicílio contém 4 mmol de Na por porção, um hambúrguer com batatas comprado em lanchonete possui 54 mmol. A mesma tendência é observada para uma porção de risoto industrializado, com 52 mmol, sendo que um risoto preparado na residência tem valor inferior a 0,1 mmol do elemento [49]. Esse padrão de ingestão ainda não é observado em países em desenvolvimento, onde a maior disponibilização de Na⁺ aparenta ser o sal de cozinha e os condimentos à base de sal, como ocorre também no Brasil, onde já se nota um crescimento no consumo de alimentos industrializados, principalmente nas classes mais ricas [51]. Um estudo realizado no país com diversas amostras de refrigerantes determinou, por FAAS, que os níveis de Na⁺ em bebidas com adoçantes artificiais (151 \pm 39 mg/L) foram cerca de duas vezes maiores que daquelas adoçadas com açúcar (74 ± 13 mg/L). Esses valores não representariam um problema para o consumidor comum, porém deveria ser levado em consideração para aqueles pacientes que estão em dieta hipossódica, uma vez que o consumo de bebidas *light* tem se popularizado com o passar dos anos [53].

Como forma de se evitar os problemas citados do consumo exagerado de Na⁺, a alternativa óbvia é a redução do uso de sal de cozinha e de alimentos processados, bem como um maior consumo de frutas e vegetais frescos. Isso pode ser suficiente para pacientes normotensos, porém para pacientes com hipertensão, que necessitam de uma redução mais pronunciada na ingestão, o uso de produtos com menor quantidade de Na⁺ para salgar os alimentos pode ser uma alternativa adequada. Um

desses produtos é o chamado sal hipossódico, que, segundo definição da ANVISA, deve ser elaborado da mistura de NaCl com outros sais, mantendo o poder salgante do sal comum, mas fornecendo apenas 50% do teor de Na⁺. Nesse caso, o produto é classificado como "sal com reduzido teor de sódio", enquanto que misturas que fornecam apenas 20% do Na⁺ contido em sal comum podem ser comercializadas como "sal para dieta com restrição de sódio". Além de NaCl, essas preparações devem conter, necessariamente, KCI e iodo, podendo ainda apresentar K₂SO₄ e sais de K, Ca e NH4⁺ dos ácidos adípico, glutâmico, carbônico, succínio, lático, tartárico, cítrico, acítico, hidroclorídrico e ortofosfórico, entre outros [54]. Um inconveniente da substituição total do NaCl pelo KCl está relacionado ao paladar amargo associado ao segundo, o que pode ser resolvido se ambos forem misturados [55]. Isso pode ser obtido com misturas com 35 ou 50% em NaCl, por exemplo, sem prejuízo para os pacientes, principalmente com relação à toxicidade dos íons K⁺ e Mg²⁺, que são utilizados como substitutos do Na⁺ [56]. Dessa forma, a diminuição da pressão arterial pôde ser obtida com a adoção de uma dieta que substitua o sal comum pelo sal light, conforme demonstrado por SARKKINEN et al. [57], onde a ingestão de sal light reduziu a excreção de Na⁺ na urina dos pacientes em 29,8 mmol. Além disso, houve uma redução de 3,3 g no NaCl ingerido e de 7,5 mmHg na pressão arterial, guando comparado com o grupo que continuou a usar o sal comum. A adoção da dieta com sal enriquecido em K⁺ se reflete não apenas na diminuição da pressão arterial, mas também na diminuição da taxa de mortalidade por doenças cardiovasculares e, por consequência, em gastos com cuidados médicos, tanto para pacientes em geral [58], como para pacientes idosos na faixa dos 70 anos [59].

Não são encontrados muitos trabalhos na literatura que tratam da quantificação de Na⁺ ou K⁺ em sal de cozinha, porém um exemplo clássico é a determinação direta por FAAS após a dissolução da amostra em água destilada e sua filtração. Com esse método, K⁺ pôde ser determinado na presença de um excesso de 1000 vezes de Na⁺, com boa precisão e exatidão [60]. Outra alternativa bastante eficiente é o uso da técnica de espectroscopia de emissão atômica (AES, do inglês *Atomic Emission Spectroscopy*), muito empregada para determinações dos cátions do grupo 1A. Uma dificuldade intrínseca para análises em matrizes contendo teores elevados de K⁺ é

devido ao fato do elemento atuar como um supressor de ionização para o Na⁺, o que diminui o sinal analítico. Além disso, a alta força iônica da solução impede o uso de padrões do elemento em solução aquosa, sendo o método de adição de padrão uma opção muito adequada. Dessa forma, o elemento pode ser determinado de forma adequada [61]. A técnica de LIBS foi empregada para avaliar a composição de variadas amostras de sal de cozinha na Índia, que foram inicialmente moídas finamente e, então, transformadas em pastilhas. Como forma de melhorar a relação sinal-ruído, 50 pulsos foram acumulados e os elementos Ca, Mg, Na, K, Al, Si, Sr, Ti, Zn, Fe, S, C, H, N e O foram identificados. Para os elementos Na e K, as faixas de concentração determinadas foram de 22 a 52% e 5 a 38%, respectivamente. Os resultados, quando comparados com FAAS, apresentam certa correlação, indicando a possibilidade de uso da técnica [62].

2.5 - Emprego de EDXRF na determinação de Na e K em sal

A XRF apresenta uma grande dificuldade na determinação de Na⁺ devido à concorrência da formação de fótons de raios X secundários com a geração de elétrons Auger, o que acaba diminuindo o rendimento da fluorescência e limitando seu uso em análises quantitativas. Por conta disso, não existem muitos relatos da técnica no estudo de sal de cozinha, a não ser na quantificação de outras espécies, com número atômico maior [63]. Iodo pôde ser quantificado após a formação de HI e sua adsorção em um disco de troca-iônica confeccionado em papel SB-2, que foi então analisado por XRF. As medidas proporcionaram um LOD de 0,1 mg/kg e reprodutibilidade de 2,1%, sendo o método indicado não apenas pela sensibilidade e reprodutibilidade, mas também pelo preparo de amostra relativamente simples [64].

Os elementos Cu, Mn, Fe, Ni e Zn foram analisados por XRF em amostras de sal diversos. Inicialmente, a solução da amostra de sal foi filtrada para a quantificação dos elementos presentes nos compostos insolúveis e, depois, ao filtrado foram adicionadas soluções de alumínio, oxina e tionalida para que a coprecipitação dos analitos pudesse se desenvolver. O precipitado foi então coletado em uma membrana de filtro e irradiado para que as concentrações nos compostos insolúveis fossem determinadas com a

construção de curvas de calibração. Com essa estratégia, foram obtidos LOD de 0,01 mg/kg (Cu e Mn), 0,04 mg/kg (Ni e Zn) e 0,05 mg/kg (Fe), sendo a técnica adequada para o estudo de amostras reais [65].

3 - Parte Experimental

3.1 - Amostras de sal de cozinha

Para o estudo, foram utilizadas 21 amostras de sal de cozinha, adquiridas em supermercados e lojas de produtos naturais na cidade de Campinas, SP. As categorias em que os sais foram divididos, o número de amostras de cada uma delas e os códigos utilizados para cada uma das marcas são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Tipos, número de amostras e marcas de sal de cozinha utilizados no estudo para determinação de Na⁺ e K⁺.

Tipo de sal	Número de amostras	Marcas estudadas
Refinado	8	SR1, SR2, SR3, SR4, SR5, SR6, SR7 e SR8
Light	7	SL1, SL2, SL3, SL4, SL5, SL6 e SL7
Marinho	6	SM1, SM2, SM3, SM4, SM5 e SM6

Inicialmente, cerca de 10 g de cada uma dessas amostras foi triturado com auxílio de um almofariz e pistilo para que os cristais apresentassem um tamanho de partícula mais uniforme e, então, foram colocados em estufa a 150 °C por um período de 24 h, com a finalidade de que toda a umidade fosse removida. Para que permanecessem nesse estado, os sais foram armazenados dentro de um dessecador em frascos devidamente rotulados e assim permaneceram até o momento da análise. Nesse ponto, as amostras estavam prontas para serem irradiadas no espectrômetro de XRF. Para a irradiação, foram utilizadas celas Chemplex 1300, com filme de Mylar® (Chemplex 100) de 2,5 µm de espessura, que foram completamente preenchidas com sal. O mesmo tratamento empregado nas amostras foi utilizado para a construção dos padrões, com o uso de reagentes NaCl (Merck) e KCl (Vetec), ambos de grau analítico.

Padrões %_{NaCl} %_{Na} %_{KCI} %к m_{final} m_{KCl} m_{NaCl} 0% 100,0 39,0 0,0000 0,0 0,0 1 (em KCI) 100,0 39,0 0,0000 0,0 0,0 --1,98517 1,96712 99,1 39,0 0,01805 0,9 0,5 2 1% 99,0 1,98887 1.96909 38,9 0.01978 1,0 0,5 1,99300 1,97326 99,0 38,9 0,01974 1,0 0,5 1.93331 1,99266 97,0 38.2 0.05935 3,0 1,6 3 2,02683 1,96460 96,9 38,1 0,06223 3,1 1,6 3% 1,92473 97,0 38,2 0,05957 3,0 1,6 1,98430 1.88702 95,0 2,6 1,98580 37,4 0,09878 5,0 4 94,9 37,3 5,1 2,7 5% 1,99831 1,89657 0,10174 1.99908 1.89893 95.0 37.4 0,10015 5.0 2.6 1,80343 35,4 5,2 2,00334 90,0 0,199908 10,0 5 10% 2,00410 1,80171 89,9 35,4 0,20239 10,1 5,3 2,00087 1,80025 90,0 35,4 10,0 0,20062 5,3 1,70260 85,0 33,5 0,29935 15,0 7,8 2,00195 6 15% 1,69234 85,0 15,0 7,9 1,99192 33,4 0,29958 7,9 2,00719 1,70408 84,9 33,4 0,30311 15,1 1,98031 1,58023 79,8 31,4 0,40008 20,2 10,6 7 20% 1,98813 1,58676 79,8 31,4 0,40137 20,2 10,6 1,98981 1,38119 69,4 27,3 0,60862 30,6 16,0 8 30% 1,99720 1,39130 69,7 27,4 0,60590 30,3 15,9 1,99250 1,10262 55,3 21,8 0,88988 44,7 23,4 9 40% 1,18966 59,7 23,5 40,3 21,1 1,99250 0,80284 2.00403 1.01802 50.8 20,0 0,98601 49.2 25,8 10 50% 1,99586 0.94121 47.2 18,6 52.8 27,7 1,05465 40.6 31,2 2,02872 0.82280 16,0 1,20592 59.4 11 60% 1,99024 0,79453 39,9 15,7 60,1 31,5 1,19571 2,00365 0,61110 30,5 12,0 1,39255 69,5 36,4 12 70% 2,00703 0.58595 29.2 11,5 70.8 37,1 1,42108 0,41314 20,7 8,1 79,3 41,6 1,99504 1,5819 13 80% 20,0 1,6006 80,0 42,0 2,00058 0,39998 7,9 18,8 2,00404 0,37689 7,4 1,62715 81,2 42,6 100% 0,00000 0,0 0,0 100,0 52,4 --14 (em KCI) 0.00000 0,0 52,4 0,0 100,0

Tabela 20. Proporções de mistura de NaCl e KCl para a construção dos padrões de calibração de sal de cozinha.

Foram preparados 14 padrões de sal de cozinha com concentrações diversas de $Na^+ e K^+$, pela mistura de NaCl e KCl puros. Esses padrões, que foram pesados em balança analítica com 5 casas decimais, compreendem uma faixa que vai de 0 a 39% em massa de Na (0 a 100% em NaCl) e de 0 a 52% para K (0 a 100% em KCl). A relação completa dos padrões pode ser vista na Tabela 20.

3.2 - Condições de irradiação

Para a análise, foi utilizado um espectrômetro de EDXRF, EDX700 Shimadzu, que possui um tubo de raios X com alvo metálico de Rh e um detector semicondutor de Si(Li). As condições de irradiação são apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21. Condições operacionais para o espectrômetro de XRF utilizado no estudo de sal de cozinha (Shimadzu, EDX700).

Condições operacionais			
Voltagem aplicada ao tubo de raios X	50 kV		
Tempo morto do detector	25%		
Colimador	5 mm		
Faixa de varredura	0 a 20 keV		
Resolução	0,01 keV		
Tempo de irradiação	500 s		

3.3 - Tratamento dos dados experimentais

Para o cálculo das áreas dos picos e do sinal de fundo utilizado na construção da curva analítica para os elementos Na e K, foram usados os programas WinSPEDAC 2.2 e WinQxas 1.30, ambos fornecidos de forma gratuita pela *International Atomic Energy Agency* [66].

Os modelos quimiométricos de PCA e PLS foram construídos no programa Matlab 7.0 (MathWorks) e no pacote PLSToolbox 4.0 (Eigenvector Research), tendo como único pré-processamento dos dados os espectros centrados na média.

4 - Resultados e Discussão

4.1 - Otimização das condições de irradiação

Inicialmente, foi desenvolvida uma etapa de otimização das condições de irradiação das amostras de sal de cozinha, visando a quantificação mais eficiente dos teores de Na⁺ e K⁺ por meio do método de PF. O principal fator avaliado foi o tempo de irradiação, que influencia não apenas na frequência analítica, mas também na sensibilidade do método, já que a relação sinal ruído pode ser favorecida com o aumento do tempo de aquisição dos espectros. Isso é muito importante, principalmente na determinação de elementos classificados como leves (Z < 22), pois o espalhamento da radiação é pronunciado e o rendimento da fluorescência, baixo [63]. Foram testados os tempos de irradiação de 500 e 1000 s e não foram observadas diferenças significativas entre os valores das concentrações. Dessa forma, o menor tempo foi escolhido para todas as análises. Além desse parâmetro, foi escolhida a região de energia de 0 a 20 keV para ser monitorada pelo equipamento, uma vez que essa região compreende as energias dos elementos majoritários presentes nos sais de cozinha e *light*, que são Na (K α 1,04 keV), K (K α 3,31 keV) e Cl (K α 2,62 keV).

4.2 - Determinação por parâmetros fundamentais (PF)

O primeiro método empregado para a quantificação foi o método de PF, que apresenta a capacidade de resolver fenômenos de interferência causados pelos efeitos interelementares, principalmente quando a matriz da amostra não é muito complexa, como no sal de cozinha. Porém, a facilidade advinda da simplicidade da matriz é, no caso do sal, suplantada pela natureza dos elementos Na, K e Cl, que possuem número atômico inferior a 22, o que ocasiona uma dificuldade na quantificação, conforme comentado anteriormente (Seção 4.1 - Otimização das condições de irradiação). Dessa forma, os resultados para os padrões apresentam desvios com relação ao que poderia

se esperar pela razão estequiométrica dos compostos NaCI e KCI, conforme observado na Tabela 22.

Tabela 22. Comparação dos teores de Na, K e Cl calculados por PF em padrões formados pela mistura de NaCl e KCl puros ($^{1}g/100g$, $^{2}\%$, n = 3).

Padrão	NaCl		KCI	
Elemento	Na	CI	К	CI
Esperado ¹	39	61	52	48
PF^1	$26,5 \pm 0,4$	90 ± 15	70, 02 ± 0,04	$29,94 \pm 0,04$
Diferença ²	-32	48	35	-38

Os resultados comprovam que a quantificação por PF não é eficiente e essa tendência também se repete para os demais padrões e amostras. Mais que isso, o desvio do valor esperado é observado em maior extensão quanto menor for o número atômico, como no caso do NaCl, onde o elemento Na foi quantificado com valor 32% inferior ao esperado, enquanto que o teor de Cl sofre um aumento. Esse aumento ocorre como forma de compensar a dificuldade do método de prever a presença do Na, uma vez que a soma dos sinais resolvidos deve ser de 100%. Fato semelhante ocorre para o padrão de KCl, mas dessa vez a maior dificuldade do método está na quantificação do Cl, mais leve que o K, e esse último acaba tendo sua concentração superestimada. Os resultados demonstram a necessidade de se testar outras abordagens na determinação da composição dos sais e isso será tratado na seção seguinte, com a calibração pelo cálculo das áreas dos picos característicos dos elementos.

4.3 - Determinação pelo cálculo das áreas dos picos

Em vista dos erros decorrentes do uso do método de PF, a segunda opção de quantificação foi o cálculo das áreas dos picos dos espectros das amostras, cujos valores são dados em intensidade de fluorescência. Na Figura 25, são apresentados os espectros sobrepostos de XRF de todos os padrões, amostras de sal refinado, de sal marinho e de sal *light*.



Figura 25. Espectros sobrepostos de XRF de todos os padrões e amostras de sal de cozinha refinado (SR), marinho (SM) e *light* (SL).

Para a determinação da área dos picos, os espectros foram inicialmente tratados com o programa WinSPEDAC 2.2 [66] e, então, com o programa WinQxas 1.30 [66]. Esse programa consegue estimar não só a área dos picos, mas também o sinal de base para cada região espectral, desde que sejam informados previamente quais são os elementos de sua composição. Os valores das áreas calculadas para o elemento Na nos padrões de NaCl e KCl podem ser observadas na Tabela 23. Dessa forma, uma curva analítica pôde ser construída para o Na⁺ (Figura 26) por meio da relação diretamente proporcional entre intensidade (cps/μA) e a concentração dos padrões (g/100g).

Padrão	Área (cps/μA)	NaCl (g/100g)	Na ⁺ (g/100g)
1	1,815 ± 0,007	100,00	39,34
3	$1,95 \pm 0,05$	96,98 ± 0,05	38,15 ± 0,02
4	1,87 ± 0,04	94,98 ± 0,06	$37,36 \pm 0,03$
5	$1,7 \pm 0,1$	89,96 ± 0,06	$35,39 \pm 0,03$
6	1,66 ± 0,07	84,95 ± 0,07	33,395 ± 0,007
7	1,30 ± 0,07	$79,80 \pm 0,04$	31,39 ± 0,02
8	$1,25 \pm 0,07$	$69,66 \pm 0,06$	$27,40 \pm 0,03$
9	$1,07 \pm 0,06$	58 ± 3	23 ± 1
10	$1,04 \pm 0,08$	49 ± 3	19 ± 1
11	0,91 ± 0,01	$40,2 \pm 0,5$	15,8 ± 0,2
12	$0,79 \pm 0,06$	$29,8 \pm 0,9$	$11,7 \pm 0,4$
13	$0,73 \pm 0,04$	20 ± 1	$7,8 \pm 0,4$
14	0,5 ± 0,1	0	0

Tabela 23. Valores de área de pico para o elemento Na calculadas por meio do programa WinQxas 1.30.



Figura 26. Curva analítica para o elemento Na construída por meio das áreas do pico K α característico (n = 3).

Verifica-se que a baixa intensidade de fluorescência associada ao elemento Na faz com que o valor do sinal analítico seja quase da mesma magnitude do sinal de fundo calculado pelo programa. O baixo valor da inclinação calculada, de 0,037, mostra ainda que as variações de concentração não implicam em variações apreciáveis de sinal. Apesar disso, há razoável tendência de correlação entre os dados obtidos, conforme comprovado pelo coeficiente de regressão, que tem valor de 0,974.

O mesmo tratamento foi realizado para o elemento K, que teve as áreas dos picos Kα (3,314 keV) também calculadas. A Tabela 24 apresenta os valores das áreas e das concentrações dos padrões empregados na calibração.

Tabela 24. Valores de área de pico para o elemento K calculados por meio do programa WinQxas 1.30.

Padrão	Área (cps/μA)	KCI (g/100g)	K (g/100g)
2	$1,2 \pm 0,2$	$0,96 \pm 0,05$	0,51 ± 0,02
3	$4,9 \pm 0,9$	$3,02 \pm 0,05$	$1,58 \pm 0,03$
4	8 ± 1	$5,02 \pm 0,06$	$2,64 \pm 0,03$
5	$16,9 \pm 0,6$	$10,04 \pm 0,06$	$5,26 \pm 0,04$
6	26 ± 2	$15,03 \pm 0,08$	$7,88 \pm 0,04$
7	43 ± 5	20,197 ± 0,006	10,597 ± 0,006
8	60 ± 3	$30,5 \pm 0,2$	15,98 ± 0,09
9	76 ± 3	42 ± 3	22 ± 2
10	85 ±3	51 ± 3	27 ± 1
11	97 ± 7	$59,8 \pm 0,5$	31,3 ± 0,2
12	110 ± 3	$70,2 \pm 0,9$	$36,8 \pm 0,5$
13	124 ± 3	80 ± 1	$42,0 \pm 0,5$
14	145 ± 7	100,00	52,44

Com os valores calculados para as áreas, a curva analítica do elemento pôde ser construída, conforme apresentado na Figura 27.



Figura 27. Curva analítica para K construída por meio das áreas do pico K α característico do elemento (n = 3).

Desvios também ocorrem em certos padrões, mas de forma menos pronunciada nesse caso, devido aos maiores valores de intensidade e, consequentemente, das áreas medidas quando em comparação ao elemento Na. Novamente, os dados apresentam boa correlação para o elemento (r = 0,992).

Por fim, com as áreas disponíveis das irradiações das amostras e os coeficientes das curvas analíticas construídas, foram estimadas as concentrações de Na⁺ e K⁺ nas amostras de sais refinados, marinhos e *light*.

Os valores calculados para o elemento Na nas amostras de sal de cozinha refinado e marinho estão próximos do valor teórico para NaCl puro, que é de 39 g/100g (Tabela 25).

Aparentemente, os sais refinados apresentam teores maiores que os sais marinhos, o que pode ser explicado uma vez que o processo de refino elimina outros elementos presentes no sal, como Ca ou Mg, por exemplo. Há de se ressaltar também que, por apresentar um sinal com intensidade não muito superior ao sinal de fundo, essa variação de concentração novamente pôde ser observada. Além disso, os sais apresentam marcas diferentes, podendo ter origem variada e passar por processos industriais distintos, o que implicaria em variações nas concentrações.

Sal	Área	Teor	Sal	Área	Teor
refinado	(cps/µA)	(g/100)	marinho	(cps/µA)	(g/100)
SR1	1,92 ± 0,08	41 ± 1	SM1	$1,78 \pm 0,07$	$37,4 \pm 0,4$
SR2	1,91 ± 0,08	41 ± 3	SM2	$1,73 \pm 0,07$	36 ± 1
SR3	1,78 ± 0,07	37 ± 2	SM3	1,83 ± 0,07	39 ± 1
SR4	1,76 ± 0,07	$36,8 \pm 0,7$	SM4	$1,76 \pm 0,07$	37 ± 3
SR5	1,71 ± 0,07	$35,4 \pm 0,7$	SM5	1,74 ± 0,07	36 ± 2
SR6	1,97 ± 0,08	42 ± 2	SM6	$1,80 \pm 0,07$	38 ± 2
SR7	1,82 ± 0,08	38 ± 1	-	-	-
SR8	1,84 ± 0,08	39 ± 3	-	-	-

Tabela 25. Concentrações de Na⁺ calculadas para as amostras de sal refinado e marinho a partir das curvas analíticas construídas (n = 9).

Com relação ao elemento K presente no sal *light*, as amostras apresentam uma grande variação de teor, que vai de 6 ± 2 a 22 ± 1 g/100g (Tabela 26). Isso pode ser explicado pela opção do fabricante por adicionar outros elementos ou compostos ao sal, a fim de torná-lo menos concentrado em Na⁺. Porém, segundo a legislação vigente no país, existe a obrigatoriedade de que o sal possua uma redução de 50% na oferta de Na⁺ para poder ser chamado de hipossódico [54].

Sal light	Na ⁺		K+	
	Área (cps/μA)	Teor (g/100)	Área (cps/μA)	Teor (g/100g)
SL1	$1,44 \pm 0,07$	28 ± 3	41,0 ± 0,3	13 ± 2
SL2	$1,44 \pm 0,07$	28 ± 3	$27,0 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,2$
SL3	$1,65 \pm 0,07$	34 ± 7	$24,4 \pm 0,2$	7 ± 1
SL4	$1,58 \pm 0,07$	32 ± 8	$25,6 \pm 0,2$	7 ± 1
SL5	$1,28 \pm 0,06$	24 ± 6	$55,4 \pm 0,3$	$17,8 \pm 0,6$
SL6	1,01 ± 0,06	17 ± 4	$66,4 \pm 0,4$	22 ± 1
SL7	$1,42 \pm 0,07$	28 ± 2	$22,5 \pm 0,2$	6 ± 2

Tabela 26. Concentrações de Na⁺ e K⁺ calculadas para as amostras de sal *light* a partir das curvas analíticas construídas (n = 9).

Como o teor de Na⁺ em sal comum é próximo a 39 g/100g, seria esperada uma concentração inferior a 19 g/100g nas amostras. Isso só foi observado na amostra SL6, com redução de 58% e concentração média de 17 \pm 4 g/100g. Nas demais amostras, as reduções encontradas foram de 13 a 39%, o que indicaria uma possível irregularidade, capaz de causar prejuízo a consumidores hipertensos que utilizassem o produto.

As dificuldades encontradas na calibração e os teores elevados de Na⁺ nas amostras de sal hipossódico levaram à utilização de ferramentas quimiométricas como uma forma de se comparar os resultados da quantificação dos elementos em sal.

4.4 - Modelos quimiométricos

Nesta seção, os espectros dos padrões e amostras, com energia na região de 0 a 20 keV e resolução de 0,01 keV, foram centrados na média e os modelos quimiométricos foram construídos com o programa Matlab 7.0 (MathWorks) e a ferramenta PLSToolbox 4.0 (Eigenvector Research).

4.4.1. Análises de PCA

Inicialmente, foi construída uma PCA com os espectros apenas das amostras de sal refinado e marinho, para que se pudessem explorar as características dessas amostras de forma mais rápida e eficaz. Foram escolhidas 4 PC, contendo 99,35% da variância do modelo.

A análise dos *scores* da PC1 x PC2 (Figura 28) indica uma separação das amostras em ambas as componentes devido ao elemento CI (Kα 2,62 keV e Kβ 2,81 keV), conforme sugere o gráfico de *loadings*. Além disso, observa-se também a influência do pico Lα do Rh (2,697 keV), que está relacionado com o fenômeno de espalhamento da radiação da fonte. Esses dois fenômenos se relacionam devido ao fato de haver um maior peso no espectro para o CI quando o Na não é corretamente detectado pelo equipamento. Dessa forma, não apenas a intensidade do CI está representada, mas também o espalhamento do Na se reflete nessa região. A separação das amostras é, provavelmente, devida a variabilidade dos produtos, como pequenas variações na umidade, tamanho de partícula e composição de elementos menores.



Figura 28. Gráficos de *scores* (acima) e *loadings* das PC1 (73,06%) x PC2 (24,06%) para as amostras de sal refinado (SR) e marinho (SM).

A PC3 apresenta tendência semelhante e, por esse motivo, não será apresentada. Já a PC4, com apenas 0,63% da variância, expressa a influência do elemento Si (Kα 1,74 keV) na separação das marcas de sal refinado SR7 e SR8 (Figura 29).



Figura 29. Gráficos de *scores* (acima) e *loadings* das PC1 (73,06%) x PC4 (0,63%) para as amostras de sal refinado (SR) e marinho (SM).

A consulta à relação das amostras indicou que se trata de dois lotes distintos da mesma marca de sal, vendidos em frascos para consumo à mesa. O SiO₂ consta da fórmula desses produtos como antiumectante e deve ter sido adicionado em maior quantidade para que não houvesse um empedramento no saleiro, o que dificultaria o uso. A mesma marca, vendida em embalagem plástica de 1 kg, foi analisada e tal comportamento não foi observado.

Da mesma forma foi realizada uma análise por PCA para as amostras de sal *light* e para os padrões construídos com a mistura de NaCl e KCl puros. Foram utilizadas 6 PC, com 99,70% da variância do modelo. O gráfico dos *scores* e dos *loadings* da PC1 (78,27%) x PC2 (13,65%) pode ser visto na Figura 30.

A primeira componente contém 78,27% da variância e orienta as amostras com relação à presença do elemento K, conforme se observa no gráfico de *loadings* em função da energia de seu pico K α , de 3,314 keV. A influência nesse caso é positiva, ou seja, na região à direita do gráfico de *scores* estão as amostras com maior teor do elemento, enquanto que à esquerda, aquelas que apresentam uma concentração maior de Na⁺. O posicionamento das amostras no conjunto total é bastante interessante, pois se concentram na região mais à esquerda do gráfico, onde há um teor médio de Na⁺, o que é condizente com o que se espera desses produtos. Com relação à PC2, o espalhamento da fonte (Rh L α 2,69 keV) e o elemento Cl (K α 2,62 keV) são fatores mais determinantes para o agrupamento de apenas 4 amostras de SL, enquanto que para os padrões e as demais amostras, não houve uma grande influência. Como já discutido, novamente a variabilidade intrínseca das amostras pode determinar a separação. Mais uma vez, as componentes seguintes repetiram a tendência da segunda PC, porém em duas delas outras informações puderam ser extraídas.



Figura 30. Gráficos de *scores* (acima) e *loadings* das PC1 (78,27%) x PC2 (13,65%) para as amostras de sal *light* (SL) e dos padrões da mistura de NaCl e KCl.

A PC4, com 0,85% da informação do modelo, é influenciada pelo elemento Ca (K α 3,69 keV), separando as amostras da marca L7 do restante do conjunto. Diferente do caso anterior, quando foi empregado o SiO₂ como agente antiumectante, nessa amostra o composto $Ca_3(PO_4)_2$ foi utilizado, segundo o fabricante, o que justificaria a tendência observada. A presença do outro umectante, SiO₂, é vista na PC6 (0,21%), que orienta as amostras pelo teor de Si (K α 1,74 keV), conforme Figura 31.



Figura 31. Gráficos de *scores* (acima) e *loadings* das PC4 (0,85%) x PC6 (0,21%) para as amostras de sal *light* (SL) e para os padrões da mistura de NaCl e KCl.

4.4.2. Quantificação de Na⁺ por PLS

Analisados os resultados qualitativos da PCA, a tarefa seguinte foi construir modelos de calibração por PLS para os elementos Na e K, visando uma melhor relação linear entre as 2047 variáveis (matriz X) e os valores dos teores elementares (matriz Y). Os dados foram, novamente, centrados na média e a escolha do número de variáveis latentes (LV) foi realizada com base nos erros da validação cruzada (RMSECV, raiz quadrada dos erros médios de calibração da validação cruzada) e na quantidade de informação acumulada para cada LV. Os valores calculados de RMSECV e da variância acumulada estão indicados na Tabela 27.

Tabela 27. Valores de variância e RMSECV para as 10 variáveis latentes do modelo de PLS para o elemento Na.

LV	RMSECV	Variância acumulada em X (%)	Variância acumulada em Y (%)
1	1,262	96,20	97,92
2	1,304	98,42	97,96
3	1,295	99,53	98,03
4	1,380	99,62	98,39
5	1,286	99,65	99,08
6	1,347	99,76	99,21
7	1,307	99,82	99,39
8	1,295	99,85	99,59
9	1,248	99,86	99,79
10	1,219	99,87	99,90

Com base nesses valores, foi escolhido o número de 5 LV para o modelo e, dessa forma, curvas de correlação para os valores de Na⁺ medidos e previstos tanto para a calibração como para a validação cruzada puderam ser construídas (Figura 32). Os valores dos coeficientes de correlação para a calibração ($r_{cal} = 0,995$) e para a validação cruzada ($r_{val} = 0,988$) mostram uma boa capacidade de correlação do modelo.



Figura 32. Curvas de correlação entre os valores medidos e os valores previstos dos padrões de Na⁺ para a calibração e validação interna (cruzada) do modelo de PLS (13 níveis, n = 3).

A Tabela 28 apresenta a média dos valores de previsão e os erros associados à calibração interna do modelo, com a maioria dos erros para os padrões não excedendo a 10%. Uma única amostra, o padrão 12, apresenta um erro médio de 16%, muito provavelmente por ser o padrão com menor teor de Na⁺, o que dificulta seu ajuste pelo modelo. Analisando-se os erros, fica evidente que na faixa de concentração equivalente à das amostras, que vai desde NaCl puro (39% de Na) até as amostras de sal *light* (18% de Na), os erros são aceitáveis, principalmente se levando em conta que não há sofisticadas etapas de pré-processamento envolvidas.
Padrões	Valores de referência ¹	Valores de previsão ¹	Erro relativo médio ²
1	39	$40,2 \pm 0,8$	3
2	$38,96 \pm 0,02$	$39,2 \pm 0,3$	1
3	$38,15 \pm 0,02$	$38,7 \pm 0,6$	2
4	$37,36 \pm 0,02$	37,1 ± 0,6	1
5	$35,39 \pm 0,02$	35,1 ± 0,9	2
6	$33,42 \pm 0,03$	$33,1 \pm 0,7$	2
7	31,392 ± 0,004	30 ± 2	6
8	$27,35 \pm 0,07$	26 ± 1	6
9	23 ± 1	22 ± 1	3
10	19 ± 1	19,5 ± 0,3	3
11	15,8 ± 0,2	17 ± 1	8
12	$11,7 \pm 0,4$	$13,9 \pm 0,7$	16

Tabela 28. Valores e erros médios de previsão na validação interna do teor de Na⁺ nos padrões do modelo de PLS (¹g/100 g, ²%).

Outra ferramenta de avaliação do modelo é o uso de amostras conhecidas para uma etapa de validação externa, conforme observado na Tabela 29. Novamente o modelo se mostra adequado para a quantificação de Na⁺ nas amostras de sal, uma vez que os erros ultrapassam o valor de 5% em apenas 1 dos padrões, que possui uma concentração de apenas 11 g/100 g do elemento, bastante inferior ao universo das amostras comerciais.

O modelo, devido aos resultados das etapas de calibração, pôde então ser utilizado na previsão dos valores de Na para as 21 amostras comerciais (Tabela 30). Para as amostras de sal refinado (SR1 a SR8), os teores encontrados estão compreendidos entre $31,1 \pm 0,5 e 44,5 \pm 0,5 g/100 g$, sendo que a maioria das amostras possui, pelo modelo de PLS, um teor superior ao esperado para uma amostra pura de NaCl, que é de 39 g/100 g de Na.

Padrão	Valores de referência ¹	Valores de previsão ¹	Erro médio ²
2	39,0	41 ± 1	5
3	38,2	38 ± 1	2
5	35,4	$36,3 \pm 0,9$	3
6	33,4	$32,6 \pm 0,5$	2
7	31	$30,69 \pm 0,08$	1
10	20	$19,6 \pm 0,4$	2
12	11	$13,5 \pm 0,9$	22

Tabela 29. Valores previstos para o teor de Na⁺ do conjunto de padrões utilizados na validação externa do modelo de PLS (¹g/100g, ²%, n=3).

Isso pode indicar a possibilidade de ocorrência de um erro determinado, que não é facilmente explicado a não ser pelas questões relativas às dificuldades de determinação de elementos leves por XRF. Para o sal marinho (SM1 a SM6), em apenas 2 das 6 amostras essa tendência foi observada. Pensando nas diferenças entre essas categorias de sal, a maior delas é que o refino pode retirar elementos estranhos ao sal, aumentando o teor de NaCl, o que também pode ser visto na Tabela 30.

Tabela	30.	Teores	determinados	de	Na⁺	pelo	modelo	de	PLS	para	as	amostras
comerc	iais d	le sal de	cozinha refina	do, i	marin	ho e <i>l</i>	<i>ight</i> (g/10)0 g).			

Refinado		Ма	rinho	Light		
Amostras	Teor de Na	Amostras	Teor de Na	Amostras	Teor de Na	
SR1	33 ± 1	SM1	$32,7 \pm 0,9$	SL1	26 ± 1	
SR2	31,1 ± 0,5	SM2	$32,1 \pm 0,7$	SL2	$37,7 \pm 0,5$	
SR3	$32,2 \pm 0,7$	SM3	32,1 ± 0,7	SL3	26 ± 1	
SR4	$43,5 \pm 0,5$	SM4	43 ± 1	SL4	27,8 ± 0,9	
SR5	$44,5 \pm 0,5$	SM5	31,3 ± 0,5	SL5	$23,3 \pm 0,6$	
SR6	43 ± 1	SM6	$43,5 \pm 0,4$	SL6	27 ± 1	
SR7	$42,2 \pm 0,7$	-	-	SL7	40 ± 2	
SR8	42 ± 1	-	-	-	-	

A última classe de sal a ser discutida é aquela em que o conhecimento do teor de Na⁺ se faz mais necessário, já que tal informação é contemplada na legislação por se tratar de um produto usado no auxílio da manutenção da saúde de pacientes hipertensos [54]. Segundo a norma da ANVISA, a redução de Na⁺ no sal *light* deve ser de 50%, ou seja, deve passar de cerca de 39 g/100 g para algo em torno de 19 g/100 g. Segundo o modelo de PLS, essa redução não foi apontada para nenhuma das amostras, sendo o valor mais próximo aquele encontrado para a amostra SL5, de 60%.

Para avaliar o modelo construído, foram calculadas algumas figuras de mérito, apresentadas na Tabela 31.

Tabela 31. Figuras de mérito calculadas para o modelo de PLS usado na determinação de Na em sal de cozinha (${}^{1}g/100 \text{ g}$, ${}^{2}t_{tabelado} = 1,994, 95\%$ de confiança).

Figuras de mérito	Parâmetros
RMSEC ¹	0,811
RMSECV ¹	1,286
LOD ¹	0,019
LOQ ¹	0,057
t_{bias}^2	0,069

Os valores determinados de LOD e LOQ são inferiores às concentrações normalmente encontradas no sal de cozinha e *light*, enquanto que o teste *t* permitiu concluir que os erros sistemáticos presentes no modelo não são significativos, já que t_{bias} calculado foi inferior ao tabelado. Além disso, a capacidade de calibração (RMSEC) e de previsão da validação cruzada (RMSECV) do modelo foi avaliada, sendo de 0,811 e 1,286 g/100g, respectivamente.

4.4.2. Quantificação de K⁺ por PLS

De forma análoga, um modelo exclusivo para o elemento K foi construído e a análise dos valores calculados de RMSECV e das variâncias acumuladas em X e Y levou à escolha de 4 LV. Esses valores são apresentados na Tabela 32.

LV	RMSECV	Variância acumulada em X (%)	Variância acumulada em Y (%)
1	2,205	96,72	98,51
2	2,143	99,06	98,61
3	2,146	99,66	98,74
4	2,040	99,78	98,93
5	2,078	99,83	99,10
6	2,092	99,89	99,25
7	2,111	99,90	99,50
8	2,138	99,91	99,67
9	2,160	99,92	99,81
10	2,205	96,72	98,51

Tabela 32. Valores de variância e RMSECV para as 10 LV do modelo de PLS para o elemento K.

A Tabela 33 apresenta os erros médios absolutos de previsão para a validação interna (cruzada), sendo os erros consideráveis principalmente para as amostras que apresentam menores teores do elemento, como nos padrões 2, 3 e 4. Já para amostras com concentração do elemento superior a 23 g/100 g, os erros associados não ultrapassam 10%. Isso pode indicar a possibilidade de uso do modelo, já que para amostras de sal de cozinha com redução de 50% de Na⁺ por adição de KCI, o teor de K⁺ é cerca de 25 g/100 g.

As curvas de correlação para valores medidos e previstos de K⁺ puderam ser construídas para a calibração e também para a validação cruzada (Figura 33), tendo novamente o modelo uma boa capacidade de correlação, conforme indicado pelos valores dos coeficientes de correlação da calibração ($r_{cal} = 0,995$) e para a validação cruzada ($r_{val} = 0,993$).

Padrões	Valores de referência ¹	Valores previstos ¹	Erro médio ²
2	0,51 ± 0,02	$0,3 \pm 0,9$	153
3	$1,59 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,6$	54
4	$2,64 \pm 0,03$	$2,0 \pm 0,9$	35
5	$5,27 \pm 0,04$	$5,1 \pm 0,7$	10
6	$7,88 \pm 0,04$	$7,4 \pm 0,5$	6
7	10,591 ± 0,004	14 ± 2	30
8	16 ± 0	18 ± 2	14
9	23 ± 0	26 ± 1	10
10	26 ± 1	$28,3 \pm 0,4$	7
11	31 ± 0	$30,0 \pm 0,8$	5
12	$36,8 \pm 0,4$	36 ± 1	3
13	$42,0 \pm 0,5$	42 ± 1	3
14	52,44 ± 0	50 ± 3	5

Tabela 33. Valores previstos e erros médios de previsão na validação interna do teor de K⁺ nos padrões do modelo de PLS ($^{1}g/100g$, $^{2}\%$, n=3).



Figura 33. Curvas de correlação entre valores medidos e valores previstos dos padrões de K^+ para a calibração e validação interna (cruzada) do modelo de PLS (n = 3).

Nas amostras da validação externa, são observados erros inferiores a 10% para os padrões 10 e 11, com 25,8 e 31,5 g/100 g, respectivamente (Tabela 34).

Tabela 34. Valores previstos para o teor de K⁺ do conjunto de padrões utilizados na validação externa do modelo de PLS (¹g/100 g, ²%, n=3).

Padrão	Valores de referência ¹	Valores previstos ¹	Erro médio ²
3	1,56	não detectado	-
5	5,26	5 ± 1	14
6	7,89	$8,7 \pm 0,4$	10
8	16,0	21 ± 1	30
9	21,1	24 ± 1	15
10	25,8	$28,0 \pm 0,3$	8
11	31,5	$33,3 \pm 0,9$	6

Para a avaliação do modelo também foram calculadas figuras de mérito, que podem ser vistas na Tabela 35.

Tabela 35. Figuras de mérito calculadas para o modelo de PLS usado na determinação de K em sal de cozinha *light* ($^{1}g/100 \text{ g}$, $^{2}t_{tabelado} = 1,990, 95\%$ de confiança).

Parâmetros
1,811
2,040
0,016
0,048
0,180

O modelo construído apresentou valores de LOD e LOQ para o elemento K inferiores aqueles normalmente presentes no sal de *light*. O teste *t* mostrou que os erros sistemáticos presentes no modelo são insignificantes, com t_{bias} calculado (0,180) inferior ao tabelado (1,990).

Por fim, aplicou-se o modelo na quantificação do teor de K⁺ nas 7 amostras comerciais de sal *light*, com valores na faixa de 7 ± 1 a 39,8 ± 0,7 g/100 g. Os resultados (Tabela 36) indicam uma grande concordância para as amostras SL3 e SL4, que são da mesma marca, porém de lotes diferentes. Isso não ocorre com as amostras SL1 e SL2 e SL5 e SL6, que apresentam a mesma característica. Uma alternativa que justificaria essa discrepância seria a opção por composições diferentes de KCI para atingir o limite de Na⁺ exigido pela legislação, com a adição de outros compostos, como sulfatos de Ca, sendo que isso se reflete nos valores calculados.

Amostras	Teor de Na
SL1	33 ± 2
SL2	7 ± 1
SL3	30 ± 2
SL4	30 ± 2
SL5	$39,8 \pm 0,7$
SL6	21,7 ± 0,9
SL7	8 ± 2

Tabela 36. Teores determinados de K^+ pelo modelo de PLS para as amostras comerciais de sal *light* (g/100 g).

Com as variações de concentração para o elemento em amostras de mesmos fornecedores e os altos desvios da calibração, o método deve ser empregado com ressalva na determinação de K⁺ em sal de cozinha do tipo *light*.

4.2 - Comparação dos teores pelos métodos empregados

Uma vez que os métodos univariado e multivariado foram construídos, é interessante que se faça uma comparação entre os resultados. A Tabela 37 mostra a comparação para os teores obtidos de Na⁺ em sal de cozinha refinado e marinho, sendo que na maioria dos casos ocorre certa discrepância entre os valores calculados.

Essa diferença pode tanto ser positiva como negativa, não sendo detectada nenhuma tendência aparente.

Sal refinado	Univariado	PLS	Sal marinho	Univariado	PLS
SR1	41 ± 1	33 ± 1	SM1	$37,4 \pm 0,4$	$32,7 \pm 0,9$
SR2	41 ± 3	31,1 ± 0,5	SM2	36 ± 1	$32,1 \pm 0,7$
SR3	37 ± 2	$32,2 \pm 0,7$	SM3	39 ± 1	$32,1 \pm 0,7$
SR4	$36,8 \pm 0,7$	$43,5 \pm 0,5$	SM4	37 ± 3	43 ± 1
SR5	$35,4 \pm 0,7$	$44,5 \pm 0,5$	SM5	36 ± 2	31,3 ± 0,5
SR6	42 ± 2	43 ± 1	SM6	38 ± 2	$43,5 \pm 0,4$
SR7	38 ± 1	$42,2 \pm 0,7$			
SR8	39 ± 3	42 ± 1			

Tabela 37. Comparação dos teores de Na⁺ obtidos pelo método univariado (área dos picos) e multivariado (PLS) para o sal refinado e marinho (g/100 g).

O mesmo tipo de comparação foi realizado para o elemento K e os resultados são apresentados na Tabela 38.

Tabela 38. Comparação dos teores de Na e K⁺ obtidos pelo método univariado (área dos picos) e multivariado (PLS) para o sal *light* (g/100 g).

Sal <i>light</i> –	Na	a ⁺	К	K ⁺		
	Univariado	PLS	Univariado	PLS		
SL1	28 ± 3	26 ± 1	13 ± 2	33 ± 2		
SL2	28 ± 3	$37,7 \pm 0,5$	$7,9 \pm 0,2$	7 ± 1		
SL3	34 ± 7	26 ± 1	7 ± 1	30 ± 2		
SL4	32 ± 8	$27,8 \pm 0,9$	7 ± 1	30 ± 2		
SL5	24 ± 6	$23,3 \pm 0,6$	$17,8 \pm 0,6$	$39,8 \pm 0,7$		
SL6	17 ± 4	27 ± 1	22 ± 1	$21,7 \pm 0,9$		
SL7	28 ± 2	40 ± 2	6 ± 2	8 ± 2		

Para o sal de cozinha do tipo marinho, os resultados apresentam razoável correlação, enquanto que para o elemento K, as diferenças são mais acentuadas. Os melhores resultados para Na em PLS podem ser atribuídos a um eventual reforço do espalhamento da fonte que, por ser um elemento mais leve que o K, está mais susceptível a esse efeito. A realização de um teste *t* verificou que não havia diferenças significativas para os métodos na quantificação de Na, uma vez que o valor calculado (0,296) é inferior ao valor tabelado (2,086) para um intervalo de confiança de 95%.

Por fim, a comparação dos resultados de outra técnica analítica, como FAAS, poderia enriquecer as informações já obtidas da técnica gravimétrica e deve ser objeto de estudo como uma perspectiva futura.

5 - Conclusão Parcial

A determinação de Na⁺ e K⁺, pelas características dos elementos, é uma tarefa bastante difícil de ser obtida por XRF. O método de PF, por considerar todos os sinais dos elementos presentes na amostra, está mais sujeito a variações e desvios na quantificação, sendo inviável por vezes. O método univariado, com a construção da calibração por áreas de picos é, nesse caso especifico, uma alternativa mais interessante, ainda que as etapas de modificação dos arquivos, que são feitas de modo manual, consumam um grande tempo. Com relação ao tempo de pré-tratamento dos dados, a quimiometria é mais rápida que o método univariado, uma vez que os espectros são utilizados como são obtidos.

De qualquer forma, o resultado mais preocupante das análises foi a não observação da redução indicada pela legislação para o teor de Na⁺ no sal de cozinha *light*, o que pode implicar em riscos à saúde de pacientes hipertensos que o consumam com a finalidade de reduzir a pressão arterial. Novamente, como etapa futura, uma investigação que utilize outras técnicas poderia esclarecer mais sobre a natureza desses produtos.

6 - Referências Bibliográficas

- 1. REVISTA ADITIVOS E INGREDIENTES. http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ ingredientes/materias/246.pdf, acessada em Março 2013.
- 2. ANVISA, Decreto 75.697 / 75. http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/1e2de 70047457a74871ad73fbc4c6735/DECRETO_75697_1975.pdf?MOD=AJPERES, acessada em Março 2013.
- **3.** INMETRO. http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/sal.asp, acessada em Março 2013.
- **4.** INMETRO. http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/sal2.asp, acessada em Março 2013.
- 5. ANVISA,. RDC nº 28. http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/c762430047458 8a49268d63fbc4c6735/RDC_28.pdf?MOD=AJPERES, acessada em Março 2013.
- SAYERS, M. H.; LYNCH, S. R.; CHARLTON, R. W.; BOTHWELL, T. H.; WALKER, R. B. & MAYET, F. "The fortification of common salt with ascorbic acid and iron". *Br. J. Haematol.*, 28(4): 483-495, 1974.
- VINODKUMAR, M. & RAJAGOPALAN, S. "Multiple micronutrient fortification of salt and its effect on cognition in Chennai school children". *Asia Pac. J. Clin. Nutr.*, 16 (3): 505-511, 2007.
- 8. VINODKUMAR, M. & RAJAGOPALAN, S. "Multiple micronutrient fortification of salt". *Eur. J. Clin. Nutr.*, **63**(3): 437-445, 2009.
- **9.** WHITFORD, G. M. "Fluoride metabolism when added to salt". *Schweiz. Monatsschr. Zahnmed.*, **115**(8): 675-678, 2005.
- **10.** MARTHALER, T. M. "Overview of salt fluoridation in Switzerland since 1955, a short history". *Schweiz. Monatsschr. Zahnmed.*, **115**(8): 651-655, 2005.
- **11.** TRAMINI, P. "Salt fluoridation in France since 1986". *Schweiz. Monatsschr. Zahnmed.*, **115**(8):656-658, 2005.
- **12.** SCHULTE, A. G. "Salt fluoridation in Germany since 1991". *Schweiz. Monatsschr. Zahnmed.*, **115**(8): 659-662, 2005.
- **13.** GILLESPIE, G. M. & BAEZ, R. "Development of salt fluoridation in the Americas". *Schweiz. Monatsschr. Zahnmed.*, **115**(8): 663-669, 2005.
- 14. MARTHALER, T. M. & POLLAK, G. W. "Salt fluoridation in Central and Eastern Europe". *Schweiz. Monatsschr. Zahnmed.*, **115**(8): 670-674, 2005.
- **15.** BÜRGI, H. & ZIMMERMANN, M. B. "Salt as a carrier of iodine in iodine deficient areas". *Schweiz. Monatsschr. Zahnmed.*, **115**(8): 648-650, 2005.
- ANVISA, RDC nº 130. http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/583e21804745 936f9b5fdf3fbc4c6735/RDC_130_2003.pdf?MOD=AJPERES, acessada em Março 2013.

- **17.** ANVISA. http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/anvisa+portal/anvisa/sala+de+ imprensa/menu+-+noticias+anos/2011+noticias/consulta+publica+propoe+reducao +dos+teores+iodo+no+sal, acessada em Março 2013.
- **18.** CERDÀ, A.; FORTEZA, R. & CERDÀ, V. "Determination of iodide in table salt by flow injection analysis using pyrocatechol violet". *Food Chem.*, **46**(1): 95-99, 1993.
- **19.** SILVA, R. L. G. N. P.; DE-OLIVEIRA, A. F. & NEVES, E. A. "Spectrophotometric determination of iodate in table salt". *J. Braz. Chem. Soc.*, **9**(2): 171-174, 1998.
- **20.** MARY, G.; BALASUBRAMANIAN, N. & NAGARAJA, K. S. "Spectrophotometric determination of iodine species in table salt and pharmaceutical preparations". *Chem. Pharm. Bull.*, **56**(7): 888-893,2008.
- 21. RAJKOVIĆ, M. B. "Determination of potassium iodide in table salt". *J. Agr. Sci.*, 54(2): 152-165, 2009.
- **22.** KUMAR, S. D.; MAITI, B. & MATHUR, P. K. "Determination of iodate and sulphate in iodized common salt by ion chromatography with conductivity detection". *Talanta*, **53**(4): 701-705, 2001.
- 23. REBARY, B.; PAUL, P. & GHOSH, P. K. "Determination of iodide and iodate in edible salt by ion chromatography with integrated amperometric detection". *Food Chem.*, **123**(2): 529-534, 2010.
- ZHANG, W.; LIU, X.; JIA, X.; HAN, Y.; LIU, X.; XIE, X.; LU, J.; DUAN, T. & CHEN, H. "Fast speciation of iodide and iodate in edible salts and human urine by short column IC coupled with inductively coupled plasma MS". *Chromatographia*, **72**(9-10): 1009-1012, 2010.
- 25. KUMAR, A.; ANROOP, B.; GUPTA, A. K. & SINGH, B. K. "Flame photometric method for the estimation of iodine in common salt of different brands". *Int. J. Pharm. Bio. Sci.*, **1**(1): 1-5, 2010.
- 26. YALÇINKAYA, Ö. & TÜRKER, A. R. "A new method for indirect determination of iodide and thiosulfate in table salt and milk based on a combination of solid-phase extraction and flame atomic absorption spectrometry". *Acta Chim. Slov.*, **57**(2): 491-497, 2010.
- OLIVEIRA, A. A.; NÓBREGA, J. A.; PEREIRA-FILHO, E. R. & TREVIZAN, L. C. "Avaliação de ICP OES com configuração axial ou radial para determinação de iodo em sal de cozinha". *Quim. Nova*, **35**(7): 1299-1305, 2012.
- **28.** EL-GHAWI, U. M. & AL-SAEQ, A. A. "Determination of iodine in Libyan food samples using epithermal instrumental neutron activation analysis". *Biol. Trace Elem. Res.*, **111**(1-3): 31-40, 2006.
- 29. MAIHARA, V. A.; MOURA, P. L. C.; FÁVARO, D. I. T. & VASCONCELLOS, M. B. A. "Assessment of iodine content in Brazilian duplicate portion diets and in table salt". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **278**(2): 391-393, 2008.

- **30.** DEMIN, V. A.; KAMENEV, A. I.; ZVERYAK, N. P. & ZAREMBO, V. I. "Determination of heavy metals and iodide by stripping voltammetry in sodium chloride on mercury-graphite electrodes". *J. Anal. Chem.*, **65**(1): 87-90, 2010.
- **31.** LINDINO, C. A.; PELAQUIM, L. L. & PREVIATTO, M. D. "Determinação de iodato em sal culinário com técnica amperométrica". *Varia Scientia*, **6**(11): 51-60, 2006.
- **32.** KHANIKI, G. R. J.; DEHGHANI, M. H.; MAHVI, A. H. & NAZMARA, S. "Determination of Trace Metal Contaminants in Edible Salts in Tehran (Iran) by Atomic Absorption Spectrophotometry". *J. Biol. Sci.*, **7**(5): 811-814, 2007.
- **33.** SOYLAK, M.; KARATEPE, A. U.; ELÇI, L. & DOĞAN, M. "Column preconcentration/separation and atomic absorption spectrometric determinations of some heavy metals in table salt samples using Amberlite XAD-1180". *Turk. J. Chem.*, **27**(2): 235-242, 2003.
- **34.** KARATEPE, A. U.; SOYLAK, M. & ELCI, L. "Cobalt determination in natural water and table salt samples by flame atomic absorption spectrometry/on-line solid phase extraction combination". *Anal. Lett.*, **35**(14): 2363-2374, 2002.
- **35.** PAYEHGHADR, M.; ESMAEILPOUR, S.; ROFOUEI, M. K. & ADLNASAB, L. "Determination of trace amount of cadmium by atomic absorption spectrometry in table salt after solid phase preconcentration using octadecyl silica membrane disk modified by a new derivative of pyridine". *Journal of Chemistry*, **2013**: 1-6, 2013.
- **36.** SOYLAK, M. & MURAT, I. "Determination of copper, cobalt, lead, and iron in table salt by FAAS after separation using violuric acid and multiwalled carbon nanotubes". *Food Anal. Methods*, **5**(5): 1003-1009, 2012.
- **37.** AMORIM, F. A. C. & FERREIRA, S. L. C. "Determination of cadmium and lead in table salt by sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry". *Talanta*, **65**(4): 960-964, 2005.
- **38.** CHERAGHALI, A. M.; KOBARFARD, F. & FAEIZY, N. "Heavy metals contamination of table salt consumed in Iran". *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, **9**(2): 129-132, 2010.
- SARACOGLU, S.; SOYLAK, M.; KACAR-PEKER, D. S.; ELCI, L.; DOS-SANTOS, W. N. L.; LEMOS, V. A. & FERREIRA, S. L. C. "A pre-concentration procedure using coprecipitation for determination of lead and iron in several samples using flame atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, 575(1): 133-137, 2006.
- **40.** SOYLAK, M.; KACAR-PEKER, D. S. & TURKOGLU, O. "Heavy metal contents of refined and unrefined table salts from Turkey, Egypt and Greece". *Environ. Monit. Assess.*, **143**(1-3): 267-272, 2008.
- **41.** BAKLANOV, A. N. & CHMILENKO, F. A. "Use of ultrasound in sample preparation for the determination of mercury species by cold-vapor atomic absorption spectrometry". *J. Anal. Chem.*, **56**(7): 641-646, 2001.
- **42.** OKÇU, F.; ERTAŞ, H. & ERTAŞ, F. N. "Determination of mercury in table salt samples by on-line medium exchange anodic stripping voltammetry". *Talanta*, **75**(2): 442-446, 2008.

- **43.** AKSUNER, N.; TIRTOM, V. N. & HENDEN, E. "Arsenic and antimony determination in refined and unrefined table salts by means of hydride generation atomic absorption spectrometry-comparison of sample decomposition and determination methods". *Turk. J. Chem.*, **35**(6): 871-880, 2011.
- **44.** ASUERO, A. G.; MARQUES, M. L. & HERRADOR, M. A. "Spectrophotometric determination of zinc in cooking salts, tap and mineral waters with phenylglyoxal mono(2-pyridyl)hydrazone". *Anal. Chim. Acta*, **196**: 311-316, 1987.
- FERREIRA, S. L. C.; BRITO, C. F.; DANTAS, A. F.; ARAÚJO, N. M. L. & COSTA, A. C. S. "Nickel determination in saline matrices by ICP-AES after sorption on Amberlite XAD-2 loaded with PAN". *Talanta*, 48(5): 1173-1177, 1999.
- **46.** KAGAYA, S.; MIZUNO, T. & TOHDA, K. "Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of 27 trace elements in table salts after coprecipitation with indium phosphate". *Talanta*, **79**(2): 512-516, 2009.
- **47.** KIM, H. & SHIN, H. "Ultra trace determination of bromate in mineral water and table salt by liquid chromatography-tandem mass spectrometry". *Talanta*, **99**: 677-682, 2012.
- 48. MOLINA, M. C. B.; CUNHA, R. S.; HERKENHOFF, L. F. & MILL, J. G. "Hipertensão arterial e consumo de sal em população urbana". *Rev. Saúde Públ.*, 37(6): 743-750, 2003.
- **49.** BROWN, I. J.; TZOULAKI, I.; CANDEIAS, V. & ELLIOTT, P. "Salt intakes around the world: implications for public health". *Int. J. Epidemiol.*, **38**(3): 791-813, 2009.
- **50.** FODOR, J. G.; WHITMORE, B.; LEENEN, F. & LAROCHELLE, P. "Lifestyle modifications to prevent and control hypertension. 5. Recommendations on dietary salt". *Can. Med. Assoc. J.*, **160**(9): S29-S34, 1999.
- 51. SARNO, F.; CLARO, R. M.; LEVY, R. B.; BANDONI, D. H.; FERREIRA, S. R. G. & MONTEIRO, C. A. "Estimativa de consumo de sódio pela população brasileira, 2002-2003". *Rev. Saúde Públ.*, **43**(2): 219-225, 2009.
- **52.** WHO/FAO. *Diet, nutrition and the prevention of chronic diseases. Report of a joint WHO/FAO expert consultation. Technical Report Series 916.* Genebra, World Health Organization, 2003.
- 53. FERRARI, C. C. & SOARES, L. M. V. "Concentrações de sódio em bebidas carbonatadas nacionais". *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, **23**(3): 414-417, 2003.
- **54.** ANVISA, Portaria nº 54/MS/SNVS. http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/54_95. htm, acessada em Fevereiro 2013.
- 55. FRANK, R. L. & MICKELSEN, O. "Sodium-potassium chloride mixtures as table salt". *Am. J. Clin. Nutr.*, **22**(4): 464-470, 1969.
- **56.** KARPPANEN, H.; TANSKANEN, A.; TUOMILEHTO, J.; PUSKA, P.; VUORI, J.; JÄNTTI, V. & SEPPÄNEN, M. "Safety and effects of potassium- and magnesium-containing low sodium salt mixtures". *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, 6(S1): S236-243, 1984.

- 57. SARKKINEN, E. S.; KASTARINEN, M. J.; NISKANEN, T. H.; KARJALAINEN, P. H.; VENÄLÄINEN, T. M.; UDANI, J. K. & NISKANEN, L. K. "Feasibility and antihypertensive effect of replacing regular salt with mineral salt -rich in magnesium and potassium- in subjects with mildly elevated blood pressure". *Nutr. J.*, 10(88): 1-9, 2011.
- **58.** HOUSTON, M. C. "The importance of potassium in managing hypertension". *Curr. Hypertens. Rep.*, **13**(4): 309-317, 2011.
- **59.** CHANG, H.; HU, Y.; YUE, C. J.; WEN, Y.; YEH, W.; HSU, L.; TSAI, S. & PAN, W. "Effect of potassium-enriched salt on cardiovascular mortality and medical expenses of elderly men". *Am. J. Clin. Nutr.*, **83**(6): 1289-1296, 2006.
- **60.** BANERJEE, G. "Determination of sodium and potassium in salt by atomic absorption spectrophotometry or potassium by gravimetry with tetraphenyl boron". *Fresen. J. Anal. Chem.*, **270**(4): 288, 1974.
- **61.** GOODNEY, D. E. "Determination of sodium in salt substitute by flame emission spectrometry". *J. Chem. Educ.*, **59**(10): 875-876, 1982.
- **62.** SINGH, V. K.; RAI, N. K.; PANDHIJA, S.; RAI, A. K. & RAI, P. K. "Investigation of common Indian edible salts suitable for kidney disease by laser induced breakdown spectroscopy". *Lasers Med. Sci.*, **24**(6): 917-924, 2009.
- 63. JENKINS, R. X-Ray Fluorescence. 2ª ed., New York, Wiley-Interscience, 1999.
- 64. LAWRENCE, J. F.; CHADHA, R. K.; O'BRIEN, R. & CONACHER, H. B. S. "A novel method for the determination of iodide in table salt by X-ray fluorescence". *Microchem. J.*, **31**(2): 237-240, 1985.
- **65.** IWATSUKI, M.; ALI, M.; KYOTANI, T. & FUKASAWA, T. "Simple simultaneous determination of soluble and insoluble trace metal components in sea salts by a combined coprecipitation/X-ray fluorescence method". *Anal. Sci.*, **12**(1): 71-75, 1996.
- **66.** INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, http://www-naweb.iaea.org/napc/ physics/ps/soft.htm, acessada em Março 2013.
- **67.** NAGATA, N. & BUENO, M. I. M. S. "Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementares na análise quantitativa por fluorescência de raios X". *Quim. Nova*, **24**(4): 531-539, 2001.

Capítulo 4 - Determinação de Na⁺ e K⁺ em amostras de sal de cozinha do tipo refinado, "light" e marinho por XRF

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

Conclusões e Perspectivas

Atualmente, com a maior preocupação das autoridades pela qualidade dos diversos produtos industrializados e, consequentemente, com o maior rigor das leis que visam sua regulamentação, há uma maior exigência para que a Química Analítica desenvolva métodos que forneçam resultados precisos, mas também de forma rápida. A técnica de Fluorescência de Raios X (XRF) realiza análises com um pré-tratamento mínimo ou inexistente das amostras, se adequando a esse tipo de necessidade. Com o simples polimento de um giz de cera, o corte de uma peça de massa de modelar ou a homogeneização da tinta guache, um estudo da composição elementar de amostras de material escolar pôde ser realizado. A presença de elementos como Cu, Ti, Fe ou Zn puderam ser associadas aos corantes ou pigmentos utilizados, assim como as cargas minerais e Ca, mostrando que o método é adequado para esse tipo de análise. Além disso, tendências de contaminação puderam ser inferidas, com a comparação dos valores elementares obtidos com aqueles que constam da norma ABNT NBR NM 300, que trata dos valores máximos para os elementos potencialmente tóxicos em bringuedos. Essa consideração mostrou que as amostras são seguras e adequadas para a manipulação por crianças, sendo apenas três marcas de tinta guache, que apresentaram em sua composição o elemento Br (0,0024 ± 0,0001 a 0,0137 ± 0,0002 g/100g) e para uma amostra de giz de cera, que continha o elemento Ba (0,138 ± 0,005) g/100g) supostamente inseguras.

A mesma filosofia foi empregada na verificação dos teores de Ni e Pb em joias e bijuterias, pois esses produtos podem oferecer risco e, no caso particular do Ni, pacientes predispostos podem desenvolver casos de dermatites de contato, influenciando em sua qualidade de vida. Nesse caso, pela baixa complexidade das ligas metálicas de que são compostas as joias, uma quantificação mais eficiente pôde ser obtida, devido à diminuição dos efeitos interelementares. A presença de metais nobres (Ag e Au) ou alergênicos (Ni) foi verificada, com adequada detectabilidade, baixos desvios e boas concordâncias entre os valores determinados entre os equipamentos de bancada e portátil. Com relação aos teores encontrados de Ni, há uma preocupação evidente, pois grande parte das amostras possui concentração suficiente para

desencadear processos alérgicos. Todas essas informações foram obtidas com a grande vantagem de que as amostras não foram destruídas durante a análise, o que é importante devido ao alto valor econômico de algumas peças. O uso do equipamento portátil poderia proporcionar ainda a análise de amostras em campo, associando maior agilidade ao controle de qualidade desses artigos.

Por fim, a determinação de Na⁺ e K⁺ foi dificultada pelas características dos elementos constituintes, que por serem leves associam maiores variações e desvios aos resultados do método de PF. Essa limitação torna o método de PF inviável e a busca por alternativas se faz necessária. Uma delas é a calibração univariada, com a construção do modelo por meio da estimativa das áreas de picos característicos dos elementos. Esse método apresenta resultados interessantes, com boas correlações tanto para Na (r = 0,974) como para K (r = 0,992), ainda que as etapas de modificação dos arquivos, que são feitas de modo manual, consumam um tempo considerável do analista. No quesito tempo necessário para o pré-tratamento dos dados analíticos, a quimiometria é mais rápida que o método univariado, sendo os espectros utilizados da mesma forma como são obtidos. Assim, as concentrações de Na⁺ puderam ser estimadas com erros de calibração inferiores a 16% e correlação de 0,995, o que mostra que o método proposto pode ser utilizado para esse fim. Ainda, não foi observada a redução indicada pela legislação para o teor de Na⁺ no sal de cozinha light, que deve ser de 50%, e que garantiria a diminuição da pressão arterial dos pacientes hipertensos.

Como última consideração, pode-se afirmar que os resultados obtidos não apenas demonstram a eficácia dos métodos propostos em gerar estimativas rápidas de composição e tendências de contaminação, mas também reforçam a necessidade do uso de técnicas de comparação, como ICP OES, FAAS ou fotometria de chama como garantia. Isso fica evidente no caso das análises de sal de cozinha e, como perspectiva futura, poderiam ser empregados os valores elementares obtidos com essas técnicas como referência para as determinações por XRF, refinando as determinações que, além de continuarem sendo rápidas, passariam a ser muito mais exatas e precisas.

CAPÍTULO 6

ANEXOS

Anexos

Esse capítulo contém as tabelas com as concentrações determinadas para os principais elementos presentes nas amostras de joias estudadas no Capítulo 3 (Avaliação do teor de Ni em joias, bijuterias e *piercings* por XRF). Nas tabelas, separadas pelos tipos de amostras e equipamentos, são apresentadas os valores das médias e desvios-padrão (entre parênteses). Para algumas amostras, foram irradiados vários pontos, que podem ser vistos em mais de uma linha da tabela.

Anexo 1. Concentrações elementares determinadas no equipamento portátil (Innov-X, Alfa 6500) para as amostras de anéis (g/100 g, n = 3).

Amostra	Ag	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Ti	Zn
A1		6,7 (0,2)		86,3 (0,8)	4,4 (0,9)	2,6 (0,1)		
A2	82 (16)	5 (1)		3,2 (0,3)				5,6 (0,5)
A3	71 (9)	2,4 (0,7)	2,1 (0,3)				20 (4)	
A4		97 (2)	2 (2)					
A5		48 (1)		26 (1)	16 (3)	7 (4)		
A6		55 (2)		20 (2)	1,6 (0,4)	20 (2)	5 (1)	2,2 (0,3)

Anexo 2. Concentrações elementares determinadas no equipamento portátil (Innov-X, Alfa 6500) para as amostras de brincos (g/100 g, n = 3).

Amostra	Ag	Au	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
B1				25	7	12		
Ы				(2)	(2)	(2)		
PO				12,3	48	19		
DZ				(0,9)	(1)	(1)		
DO				56				23,8
DJ				(1)				(0,8)
								cont.

Amostra	Ag	Au	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
B4				37,0 (0,8)		7,8 (0,5)		
B5				46 (2)	18 (1)			4,8 (0,6)
B6				58 (1)	0,7 (0,2)			18,1 (0,7)
B7				62 (1)				12,2 (0,6)
B8		4,7 (0,5)		44 (4)		42 (6)		9 (2)
В9				18 (2)	46 (6)	35 (3)		
B10				56 (1)	1,6 (0,3)	24 (1)		
B11			15,4 (0,3)		39,9 (0,8)			
B12				67 (4)		18 (7)		15 (3)
B13	27 (3)			53 (4)		8,1 (0,6)	1,5 (0,3)	6 (1)
B14	30 (2)			53 (3)		6,5 (0,9)		11 (2)
B15		17 (1)		64 (7)	0,7 (0,2)			12 (2)
B16				20 (7)	10 (4)	17,025 (0,007)	6 (2)	
B17				44,3 (0,6)		43,3 (0,5)		12,44 (0,05)
B18		4 (1)		74 (2)		8,8 (0,2)		16 (1)
B19		8 (1)		58 (22)		21 (25)	3,6 (0,2)	17 (3)
B20		1,8 (0,3)		26 (11)		62 (19)	2 (1)	13 (2)
B21		2 (1)		14 (7)		84 (9)	0,5 (0,1)	

Anexo 3. Concentrações elementares determinadas no equipamento portátil (Innov-X, Alfa 6500) para as amostras de colares (g/100 g, n = 3).

Amostra	Ag	Au	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Sn	Ti	Zn
C01			54 (7) 42 (1) 44 (1)	42 (7) 52,7 (0,9)						
C02			68 (1) 95,5 (0,9) 84	30,5 (0,5) 10,0						1,6 (0,2) 1,4 (0,1) 2,3
C03			(1) 2,1 (0,3) 5,5 (0,5) 3,1 (0,3)	(0,4) 9 (1) 4,91 (0,6)						(0,2)
C04			69 (1) 95,5 (0,8) 72,6 (0,9)	31,0 (0,6) 0,17 (0,06) 0,59 (0,09)	19,9 (0,5)	1,0 (0,2)				1,3 (0,1) 5,0 (0,3)
C05			60 (1) 70,8 (0,7) 75 (1)	38,2 (0,7) 14,2 (0,4)						29,2 (0,4) 11,2 (0,4)
C06			87 (1) 43,5 (0,9) 94 (1)	2,0 (0,2) 5,81 (0,3)						6,6 (0,3) 50 (1)
C07			66 (3)	21 (5)	5 (1)					4,7 (0,6) <i>cont.</i>

Amostra	Ag	Au	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Sn	Ti	Zn
C08			72,2 (0,9)	23,7 0,4						4,1 0,2
			4,38 (0,07)	59,3 (0,7)	31 (2)					5,4 (0,9)
C09			51,4 (0,9)	8,4 (0,3)						34,8 (0,7)
			70 (1)	17,5 (0,6)						4,3 (0,3)
			96,25 (0,8)							3,7 (0,2)
C10			31 (2)							
			90,0 (0,9)	10,0 (0,3)						
			100,0 (0,9)							
C11			92 (1)	7,9 (0,3)						
			54,1 (0,7)	1,1 (0,1)						44,8 (0,6)
			87 (1)	9,1 (0,3)						
			80 (1)	11,1 (0,5)						
C12			87 (1)	11,3 (0,3)						
			100 (1)							
C13			14 (1)	46 (2)	10 (1)					
			42 (1)		5,4 (0,5)					13,0 (0,6)
			81,7 (0,9)		1,2 (0,2)					
			84,1 (0.9)		1,2 (0.2)					
			40,8 (0.9)		9,9 (0.6)					
			() - J		() -)					cont.

Amostra	Ag	Au	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Sn	Ti	Zn
C14			74	3,1						21,4
			(1)	(0,2)						(0,6)
			61 (1)	(0.6)						(0.5)
			83.0	4.3						11.6
			(0,9)	(0,2)						(0,3)
			75	12,0						8,3
			(1)	(0,4)						(0,4)
			54,6 (0,0)	41,0 (0,6)						4,4
			(0,9) 93.8	(0,0)						(0,2)
			(0,9)	(0,2)						(0,1)
C16	81		3,2		13				7	
010	(5)		(0,5)		(2)				(2)	
C17	2,5		45	1,5	51					
	(0,2)		(3)	(0,4)	(3)	0.0		2.0	1	
	(0,07)		(0,4)		(1)	(0,3)		(0,4)	(2)	
010			69,8		8,5				1,3	21
018			(0,4)		(0,5)				(0,4)	(2)
			69		9,4				2,3	
			(1)	100	(0,8)				(0,6)	
C19				(29)						
000	3,2		65		21				10	2,7
620	(0,3)		(7)		(1)				(7)	(0,3)
	0,85		35		24	1,1		38,9		
	(0,02)		(1)		(2)	(0,2)		(0,3)		00
C21			57,7 (0.3)		(2)					28
			32,3	5,7	61,3			0,595		(-)
			(0,3)	(0,7)	(0,8)			(0,007)		
C22				26 (9)	74 (9)					
C23	2,6		3,2		41,8	10,1	0,99	41,6		
023	(0,4)		(0,5)		(0,4)	(0,4)	(0,33)	(0,5)		
C24	66 (6)		15						17 (9)	1,9
	(0)		(1)						(8)	(0,3)
										com.

Amostra	Ag	Au	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Sn	Ti	Zn
C25	47 (6) 18,3 (0,3)		31 (3) 61 (1)						12 (9) 6 (1)	11 (1) 14,4 (0,5)
C26	22 (2) 12 (1)		58 (1) 28 (1)		13,5 (0,1) 9 (2)	9 (1)		42 (3)	5 (3)	2,03 (0,05) 1,9 (0,2)
C27		5,7 (0,3) 4 (1) 6,4 (0,9)	68 (2) 49 (1) 30,4 (0,8)		17 (1) 26,2 (0,8) 63 (1)				5 (1) 8 (1)	4,1 (0,2) 12,2 (0,7)
C28	3,2 (0,2) 22,2 (0,3) 5,7 (0,2) 66,6 (0,8) 58,5 (0,7)		25 (1) 8,5 (0,4) 5,5 (0,5) 1,7 (0,3)	20 (1)	31 (1) 53 (1) 59 (1) 2,6 (0,4) 3,7 (0,5)	6,7 (0,4) 17,9 (0,9) 0,3 (0,1) 0,5 (0,1)	2,3 (0,3)	4,4 (0,3) 30 (1) 35 (1)	20,0 (2) 5 (1) 9 (1)	
C29			43 (5) 22,5 (0,3) 49,8 (0,6) 48,1 (0,5) 30,6 (0,5) 19,9 (0,4)	11 (1) 10 (3)	46 (6) 11 (1) 4,1 (0,2) 7,9 (0,2) 18,4 (0,5) 22,7 (0,5)	42,7 (0,8) 48,3 (0,8)	6,1 (0,2) 6,8 (0,2)	2,2 (0,1) 2,4 (0,1)	0,9 (0,3) 90 (9) 1,4 (0,3)	66 (1) 44,7 (0,6) 44,0 (0,6)

Amostra	Ag	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Sn	W	Zn
P01		34 (15)	10,2 (0,3)		8,9 (0,9)				30 (6)
P02		71 (22)	0,5 (0,1)	23 (21)					4 (2)
P03		94,1 (0,9)					0,6 (0,1)		5,3 (0,2)
P04		73 (14)					0,5 (0,2)		26 (14)
P05		62,6 (0,5)							37,4 (0,5)
P06		52,3 (0,6) 52,1 (0,6) 53 (3)	1,7 (0,2) 1,3 (0,1) 1,5 (0,3)	0,82 (0,08) 0,93 (0,08) 0,87 (0,08)	7,1 (0,4) 7,3 (0,4) 8 (1)		1,3 (0,1) 1,4 (0,1) 1,35 (0,05)		36,7 (0,5) 37,0 (0,5) 38 (30)
P07	0,53 (0,04)	65,065 (0,007) 64,0 (0,03)		2 (1) 0,9 (0,3)					33,0 (0,7) 35,08 (0,02)
P08		58 (2) 61 (2)		12 (3) 3 (4)					29 (1) 35 (2)
P09		62 (1)							38 (1)
P10		85 (5)	1,0 (0,8)	13 (4)					
P11		72 (3)	27 (2)						1,0 (0,2)
P12	1,0 (0,3)	66,0 (0,1)		13,5 (0,3)					19,4 (0,2)
P13		9,5 (0,5)	28,9 (0,6)	64 (5)					
P14	4,9 (0,6)	49 (4)		37 (7)					9 (3)
P15	96 (1)	4 (1)							
									cont.

Anexo 4. Concentrações elementares determinadas no equipamento portátil (Innov-X, Alfa 6500) para as amostras de pulseiras (g/100 g, n = 3).

Amostra	Ag	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Sn	W	Zn
P16			71,4 (0,5)	8,5 (0,7)					
P17		35 (2)	0,17 (0,03)	57 (4)					8 (1)
P18	63 (6)	25 (4)		3,02 (0,01)					8 (2)
P19	37,9 (0,2)	52,6 (0,4)		4,4 (0,4)					5,13 (0,07)
P20		60 (2)						30 (2)	10 (3)
P21		49,6 (0,6)						42,9 (0,5)	7,5 (0,8)
P22	100 (1)								
P23			71,9 (0,8)	9,1 (0,5)					
P24	44 (4)	39 (2)							16 (2)
P25		29 (11)		67 (11)				3,7 (0,8)	
P26		47 (10)		39 (15)				3,77 (0,04)	11 (7)
P27	95 (1) 95,4 (0,2) 96,3 (0,9)	5,0 (0,4) 4,6 (0,2) 3,7 (0,9)							
P28		22 (2) 30,7 (0,2)		75 (3) 65 (1)				1,8 (0,8) 1,2 (0,3)	2,8 (0,3)
P29		49 (2) 46 (1)		14,6 (0,4) 26 (2)				31 (3) 28 (2)	5,8 (0,8)
P30	93,7 (0,4) 92 (1)	6,2 (0,4) 7,8 (0,5)							cont.

Amostra	Ag	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Sn	W	Zn
P31		7,3		75	12	2,1	1,20	2,5	
		(0,4)		(<i>2</i>)	(1)	(0,1)	(0,05)	(0,2)	
		(1)		(1)	(0,9)	4,0 (0,3)	(0,1)	(0,4)	
P32		31	100 (28)	68					
		(7)		(7)					
			100 (24)						
P33	40 (1) 26,2 (0,1)	53 (2) 56,5 (0,3)							6,4 (0,8) 17,3 (0,4)
P34		89 (2) 83 (2) 96		10 (2) 14 (1) 4		0,695 (0,007)			
		(1) 85,5 (0,3)		(1) 11,8 (0,7)					2,7 (0,5)
P35		22,9 (0,7) 27 (1)		4,5 (0,2)	7,2 (0,5) 6,0 (0,3)		44,9 (0,7) 41 (2)	25 (1) 21,0 (0,5)	
P36	40 (8) 95,9 (0,6)	37 (4) 4,1 (0,6)		12 (1)					10 (2)
P37	7,21 (0,06) 2 (1)	82,4 (0,70) 80 (12)	3 (2)				29,6 (0,4)		7,7 (0,9)
P38		25,3 (0,9)	42 (8)		8,1 (0,5)				33,7 (0,9)
P39			72 (1)	9,5 (0,8)					
P40		66 (2)		11,7 (0,9)					22 (1) <i>cont.</i>

Amostra	Ag	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Sn	W	Zn
P41			88,3 (0,5)						
P42		68 (3)		11 (1)					19 (2)
P43	1,58 (0,09)	66,9 (0,5)		12,6 (0,7)					20 (1)
P44		58 (1)		42 (1)					
P45		58,7 (0,3) 60 (6)						33,1 (0,6) 26 (9)	8,1 (0,3) 21 (3)
P46	4,45 (0,04) 1,96 (0,05) 7,5 (0,2)	38,9 (0,7) 37,9 (0,7) 19,4 (0,3)		18,1 (0,5) 26 (3) 40,5 (0,7)	2,5 (0,4) 2,1 (0,5) 1,2 (0,2)		36,0 (0,3) 32 (3) 31,3 (0,6)		
P47		40,4 (0,3) 23,8 (0,5)			10,6 (0,4) 20,9 (0,6)	2,5 (0,2) 1,9 (0,1)	43,7 (0,4) 49,3 (0,6)		2,8 (0,1) 4,1 (0,2)
P48	19,6 (0,7)	37,3 (0,6)		6 (1)	2,5 (0,4)		35 (2)		
P49		41 (1)	3,26 (0,05)	12,9 (0,4)	18 (1)	0,86 (0,03)	0,58 (0,05)		22,89 (0,08)
P50		57,2 (0,9) 55,7 (0,8)	0,40 (0,04) 0,30 (0,08)	4 (1) 5,3 (0,2)	2,8 (0,4) 2,9 (0,3)				35,6 (0,8) 35,8 (0,7)
P51		70 (2) 83 (5)		2,2 (0,8) 13 (5)	26 (3) 1,3 (0,8)	0,9 (0,1) 0,9 (0,2)	0,79 (0,06) 1,06 (0,06)		
P52	1,4 (0,2)	47 (9)		26 (4)	14 (3)		12 (1)		

Amostra	Ag	Au	Br	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
C01				3,1 (0,2)			66 (1)	26 (2)				5,4 (0,4)	
				1,9 (0,7)			53 (9)	42 (10)				3 (1)	
			5	5			78	()				9	
			(8)	(3)			(23) 64	34				(9)	2,5
C02			_				(12)	(12)					(0,7)
			5 (2)				87 (2)		0,21 (0,01)		5,7 (0,8)		1,7 (0,3)
C03						0,32 (0.06)	2 (1)	0,28 (0.05)				97 (1)	
				10,7		(-))	28	16				49	
				(0,8)			(4) 6	(2) 2				(9) 92	
							(3)	(2)				(5)	
C04							85 (4)	13 (4)					2,6 (0,4)
			17 (6)				9				73 (6)		0,39
			(0)				(2) 79		17		(0)		(0,07) 3,0
							(4)	05	(3)				(0,8)
C05							74 (9)	25 (9)					0,9 (0,3)
							99 (1)					0,25 (0,05)	
C06				0,3			98					(=,==)	2
				(0,2)			(1) 95						(1) 6
							(5)						(4)
C07							70 (7)	19 (7)	5 (1)				6 (1)
							84		1,9				6
000				5			(10)	32	(0,1)		1		(3)
008				(3)			(1)	(24)	(14)		(1)		(1)
							80 (3)	(3)					7,2 (0,7)
													cont.

Anexo 5. Concentrações elementares determinadas no equipamento de bancada (Shimadzu, EDX700) para as amostras de colares (g/100 g, n = 3).

Amostra	Ag	Au	Br	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
C09							86 (3)	5 (2)					9,0 (0,9)
			2,1 (0,8)				80,9 (0,2)				13,9 (0,6)		3 (1)
C10				0,2 (0,1)			99,77 (0,09)						
C11				0,2 (0,2)			90 (3)	10 (3)					
	0,41 (0,04)			0,52 (0,08)			99,1 (0,1)						
C12							99,7 0,3						
C13							37,6 (0,8)		10,8 (0,3)			31 (1)	11,8 (0,3)
			25 (7)				4 (1)				64 (8)	7 (2)	
			3,8 (0,5)	8 (1)			46 (1)		14 (1)		3,17 (0,09)	25 (4)	1,0 (0,2)
			(-)	()		0,27 (0,02)	76 (3)		4,3 (0,7)		(, ,	17 (1)	
C14						(· ·)	77 (2)	6 (1)	(-)				17 (1)
							80 (2)						19 (2)
			0,8				(<u>-</u>) 68 (42)				27 (45)		(<u>-</u>) 5 (2)
			(0,3)				(42) 63 (0)	29			(43)		(2) 8 (1)
C15						1,8	(2)	(2) 14					(1) 2,5
C16	75,2					(0,2)	3,0	(2) 0,16	21,1				(0,9) 0,31
C17	(0,8) 3						(0,1)	(0,02) 0,4	(0,7) 95				(0,05)
	(1) 1,76				0,16		42,5	(0,5)	(2) 52,1		0,18	2,7	
010	(0,03)				(0,02)		(0,3) 74		(0,2) 25		(0,02)	(0,2)	
018							(2) 68		(2) 19				13
							(2)		(3)				(1)
C19						3,24 (0,08)	1,8 (0,3)	19 (3)					3,2 (0,7)
													cont.

Amostra	Ag	Au	Br	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
C20	5,8 (0,2)						49 (3)		45 (2)				0,39 (0,08)
	1,37 (0,07)				1,1 (0,1)		41 (2)		26 (2)	0,99 (0,02)		29 (0,7)	
C21				0,12 (0,08)				3,1 (0,3)	96,7 (0,4)			0,18 (0,03)	
C22								16 (2)	84 (2)				
C23	1,8 (0,3)			0,18 (0,09)	0,67 (0,01)		3,9 (0,6)	0,12 (0,02)	55 (3)	8,5 (0,3)	0,3 (0,1)	29 (3)	0,41 (0,08)
C26	30,5 (0,4)						47 (1)		20 (0,7)				
	13,2 (0,9)				1,6 (0,2)		31 (2)		10,6 (0,7)	5,8 (0,4)	0,79 (0,05)	37 (3)	
C27		3,4 (0,4)					61 (2)		31 (2)				4,2 (0,2)
		4 (2)	2,2 (0,9)		1,9 (0,1)		49,8 (0,1)	0,238 (0,001)	75 (27)		1,4 (0,5)		
C28	74 (2)				0,67 (0,04)			0,25 (0,02)	1,0 (0,1)			25 (2)	
	30 (2)							0,265 (0,005)	61 (2)	4,09 (0,06)	1,8 (0,3)	4,1 (0,3)	

Anexo 6. Concentrações elementares determinadas no equipamento de bancada (Shimadzu, EDX700) para as amostras de pulseiras (g/100 g, n = 3).

Amostra	Ag	Au	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Pt	Sn	Zn
P01				0,009 (0,005)	0,24 (0,05)	0,18 (0,04)	0,027 (0,006)	0,02 (0,01)	0,015 (0,005)			0,29 (0,06)
P02					82 (7)	0,6 (0,2)	0,13 (0,01)	13 (5)	0,41 (0,04)			4 (1)
P03					98,4 (0,5)						0,41 (0,06)	0,9 (0,2)
P04					99 (0,3)			0,14 (0,04)			0,35 (0,04)	
P05					63 (1)		0,08 (0,01)					37 (1)
P06					52 (0,1)	1,16 (0,03)		0,78 (0,02)	4,1 (0,1)		0,73 (0,08)	40,6 (0,3)
P08	0,20 (0,03)		0,21 (0,01)		52 (2)			23 (3)				24 (1)
	0,16 (0.02)				56 (2)			18 (5)			0,38 (0.06)	26 (3)
	(-,)-)				()			(3)			(1,00)	cont.

Amostra	Ag	Au	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Pt	Sn	Zn
P09					61,2 (0,6)		0,102 (0,005)				0,11 (0,01)	38,1 (0,4)
P10					62 (7)	2 (1)		36 (8)				
P11					85 (1)	13 (1)						2,0 (0,5)
P12					65 (1)		0,31 (0,02)	13,7 (0,1)				20,3 (0,7)
P13	0,17 (0,02)				4,7 (0,4)	10,1 (0,3)		85,0 (0,6)				
P14	4,2 (0,2)				32 (1)		0,09 (0,02)	60 (2)				4 (1)
P15	93,7 (0,5)			0,36 (0,04)	5,8 (0,3)							0,180 (0,002)
P16				19,47 (0,07)	0,20 (0,03)	70,0 (0,1)	1,55 (0,04)	8,52 (0,03)		0,17 (0,02)		
P17					17 (1)	0,27 (0,02)		79 (1)				3,0 (0,4)
P18	81 (2)				14 (2)	(,,,,		2,2 (0,2)				(, ,
P19	39 (3)			0,60 (0.09)	53 (2)			7,0				
P20		25,5 (0,4)	0,66 (0.02)		63,7 (0,4)							8,8 (0,7)
P21		39 (2)	0,93		51,4 (0.6)							6,6 (0,9)
P22	98,7 (0,1)		(-,)		0,60	0,30 (0.02)						0,11 (0.01)
	94 (4)			0,239	5 (3)	(-)-)						0,52
P23		0,07 (0.01)		19,5 (0,4)	(-)	71,5 (0.3)		8,8 (0,1)		0,14 (0.02)		(-,,
P24	53 (3)			0,192	46 (3)	())				(, ,		
	34 (5)			0,22	43 (3)	0,33 (0,02)			1,1 (0,1)			20 (2)
P25		2,9 (0,4)			()	0,08	0,11 (0.02)	96,7 (0.6)				
		1,3 (0.1)				0,10		98,3 (0.1)			0,17 (0,04)	
P26	0,31 (0,04)	(-, - , - ,			59 (2)	(,,)		17 (2)			(-,)	24 (1)
	,				. /			. /				cont.

Amostra	Ag	Au	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Pt	Sn	Zn
P28		2,0 (0,7)				0,12 (0,03)		97 (2)				2,92 (0,07)
		1,4 (0,1)				0,10 (0,01)		98,3 (0,1)				0,210 (0,002)
P29	0,37 (0,09)	27 (4)			34 (4)			38,1 (0,3)				
	0,157 (0,004)	12,8 (0,1)			50,3 (0,5)			28,2 (0,2)				8,32 (0,04)
P34					78,0 (0,5) 77,6 (0,7) 81 (1)			21,8 (0,5) 18,0 (0,5) 16,2 (0,9)				
P35	0,26 (0,02)	22,5 (0,3)	1,62 (0,06)		(1) 32,4 (0,3)	0,16 (0,02)		(0,0)	3,6 (0,2)		39,0 (0,2)	0,42 (0,02)
P36	42 (7)				32 (7)			15 (2)				11 (3)
P39				19,4 (0,2)	0,213 (0,008)	67,1 (0,3)	0,9 (0,2)	8,1 (0,2)				
P42					64,8 (0,2)	0,1164	0,37 (0,02)	11,7 (0,3)			0,1070	23,0 (0,5)
P43	0,80 (0,05)				64,0 (0,1)		0,30 (0,01)	11,9 (0,1)				22,9 (0,2)
P46	7,6 (0,5)		2,3 (0,1)	0,11 (0,02)		0,16 (0,01)		65,3 (0,8)			24,6 (0,4)	
	2,7 (0,2)		2,3 (0,1)			0,1558		67 (2)	0,78 (0,08)		27 (2)	
P47					58 (2)				4,8 (0,4)		28 (2)	6,1 (0,4)
P48	37 (14)		0,87 (0,04)	0,23 (0,03)	33,3 (0,5)			8 (2)			29,16 (0,03)	
P49					31,8 (0,8)			23,6 (0,1)	24 (2)		1,0 (0,2)	16 (1)
P50					54 (0,1)			6,6 (0,6)	2,00 (0,09)		0,15 (0,02)	36,6 (0,6)
P51					91,1 (0,2)			1,3 (0,2)	5,5 (0,1)		0,49 (0,04)	
P52	0,82 (0,08)		0,74 (0,06)		53,5 (0,2)			35,8 (0,6)	3,1 (0,4)		6,19 (0,04)	
