

USO DE MÉTODO QUIMIOMÉTRICO PARA CLASSIFICAÇÃO DE LOUÇAS CERÂMICAS APÓS ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA EM PLASMA INDUZIDO POR LASER

ELIÉZER Q. ORESTE¹, LAIANE DE M. FONTES², RAFAEL L. RIBESSI², CELIO PASQUINI², ANDERSON S. RIBEIRO³

¹Universidade Federal de Pelotas, LabMeQui/CCQFA – eliezerquadro@gmail.com

²Universidade Estadual de Campinas, GIA/Instituto de Química - pasquini@iqm.unicamp.br; laianemf@hotmail.com; rafaelribessi@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas, LabMeQui/CCQFA – andersonsch@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas são materiais inorgânicos de estrutura cristalina composta por elementos metálicos e não metálicos. Esses materiais apresentam uma ampla aplicação em diversos setores industriais, devido as suas propriedades mecânica, térmica, elétrica, magnética e entre outras (ASKELAND et al., 2010; OMOLAOYE et al., 2010). Dentre as aplicações, as louças cerâmicas de mesa se destacam por estarem presentes no dia a dia da população em suas residências ou em ambientes comerciais, as quais são utilizadas principalmente para acondicionar alimentos (RUIZ et al., 2011).

Os materiais cerâmicos podem ser produzidos em vários países e apresentam características visuais similares. Entretanto, devido à grande diversidade de matéria prima existente no mundo, esses produtos apresentam diferentes composições químicas. Sendo assim, através de um controle da qualidade da massa cerâmica é possível estimar geograficamente qual a matéria prima utilizada na produção, evitando possíveis adulterações na nacionalidade do produto comercializado (RUIZ et al., 2011; SÁNCHEZ-MUÑOZ et al., 2002;).

A identificação de metais em sólidos inorgânicos pode se dar através do uso da espectrometria de emissão ótica em plasma induzido por laser (LIBS), a qual apresenta várias aplicações para amostras de cerâmicas. Essa técnica baseia-se na incidência de uma radiação de alta energia provida de um laser focalizado sobre a amostra, formando um micro plasma capaz de atomizar e excitar os analitos presentes. Dentre as vantagens, destaca-se por ser praticamente não destrutiva, necessita de uma pequena quantidade de amostra e não requer condições especiais para preparação da amostra (MICHEL, 2010; PASQUINI et al., 2007).

Considerando a importância de identificar os analitos presentes nas massas cerâmicas, o presente trabalho tem por objetivo a aplicação da técnica de LIBS para uma análise qualitativa de amostras de louça de mesa, a fim de classificá-las em nacional ou importada através de ferramentas quimiométricas.

2. METODOLOGIA

Para o presente estudo, foram utilizadas 100 amostras de louças cerâmicas de diferentes modelos, adquiridas em comercio local de Pelotas/RS e Campinas/SP. Essas amostras foram divididas em dois grupos (50 importadas e 50 nacionais) e analisadas por LIBS, que se trata de um instrumento *lab made* com laser pulsado (Nd:YAG, 1064 nm, 5 ns) e detector ICCD, o qual foi utilizado para aquisição dos espectros, cujas medidas foram realizadas acumulando-se 5 pulsos do laser (energia de 50 mJ) em pequenos fragmentos da massa cerâmica

(fração interna, não recoberta) e utilizando parâmetros de 1 μ s de atraso e 1 μ s de integração.

Para o tratamento quimiométrico, foi utilizado a intensidade máxima de emissão, após passar por um tratamento de auto escalamento, para cada um dos metais: Mg II (280,3 nm), Si I (288,2 nm), Ti II (334,9 nm), Al I (396,2 nm), Ca II (396,9 nm) e Na I (588,9 nm). Sendo assim, primeiramente foram realizadas análises de componente principal (PCA), com 7 componentes, para os grupos de amostras. Em seguida, foi aplicado o algoritmo de Kennard-Stone para separar as amostras em um conjunto de calibração e conjunto de validação externa, com 35 e 15 amostras, respectivamente. A classificação das amostras foi realizada com o uso de um modelo de Análise Discriminante Linear (LDA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma avaliação dos espectros obtidos para as massas cerâmicas revela que há uma variação entre as intensidades dos picos de emissão dos elementos presentes em cada amostra. Os sinais mais intensos registrados foram para Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti, os quais são oriundos da matéria prima utilizada para a fabricação das louças (KOLAR, 2000).

As intensidades máximas obtidas para esses analitos foram submetidos a um tratamento quimiométrico. A Figura 1 mostra a separação das amostras, em importadas e nacional, através de gráficos de *scores* para o PCA utilizando as intensidades máximas dos analitos. Esta mesma Figura também mostra a influência das variáveis através do gráfico de *loadings*, pelo qual é possível perceber que o Ca é o elemento de maior contribuição para a separação das amostras

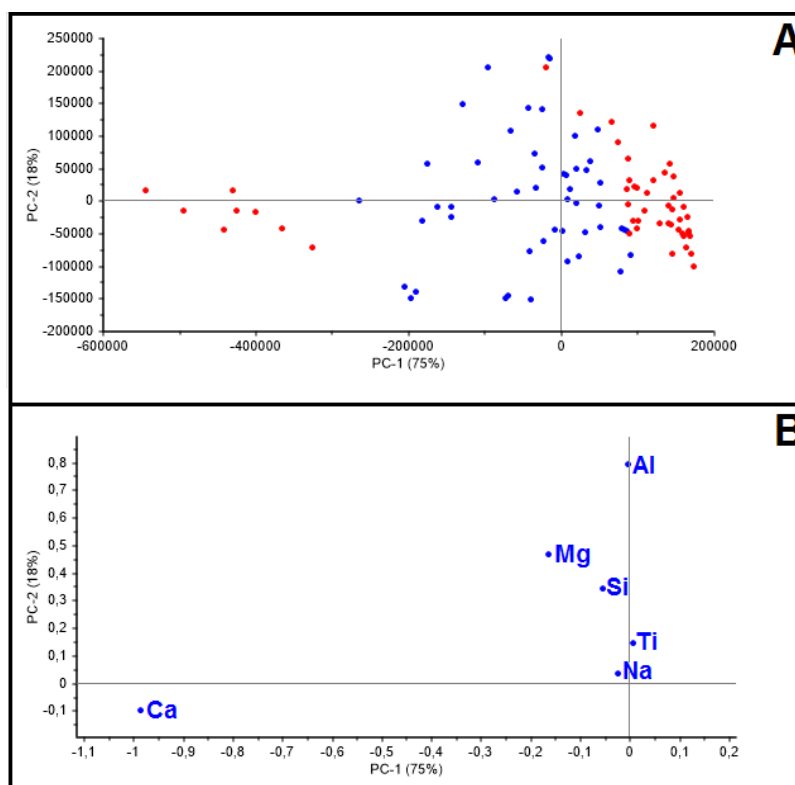


Figura 1 – Gráficos de *scores* (A), contendo o grupo de cerâmicas nacionais (vermelho) e importadas (azul), e gráfico de *loadings* (B).

De acordo com o gráfico de *scores* apresentado na Figura 1, é possível perceber uma separação entre os grupos de amostras. Entretanto, para o grupo das cerâmicas importadas, oito amostras mostraram-se distantes da maioria e ficando mais próxima do grupo das cerâmicas nacionais. Isso mostra que, para esse pequeno grupo de cerâmicas importadas, a composição química da massa é diferente das demais amostras, possivelmente devido a utilização de outro tipo de matéria prima.

O modelo de PCA construído é apresentado com duas PCs, as quais tratam-se de combinações lineares que explicam a variação no conjunto de dados originais. Sendo assim, a primeira componente explica 75 % da variância dos dados, enquanto que a segunda componente explica 18 %.

Para a classificação das amostras quanto a sua origem, foi utilizado o modelo LDA, conforme os resultados obtidos para a calibração e validação externa apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Matriz de confusão para classificação de amostras de cerâmicas utilizando modelo LDA.

	Calibração		Validação Externa	
	IMP	NC	IMP	NC
IMP	33	7	15	2
NC	2	28	0	13

NC = Grupo de cerâmicas nacionais; IMP = Grupo de amostras importadas.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, para a calibração utilizando modelo LDA foi obtido uma exatidão de 94 e 80 % para as amostras importadas e nacionais, respectivamente. Já para a validação externa, a quantidade de amostras classificadas de forma correta por esse modelo foi de 100 % para as amostras importadas e de 87 % para as nacionais.

Conforme o tratamento quimiométrico empregado, é possível observar que o modelo LDA, aliado a técnica instrumental de LIBS, possui capacidade preditiva na classificação de amostras de cerâmicas nacionais e importadas.

4. CONCLUSÕES

A técnica de LIBS mostrou vantagens como simplicidade, rapidez e segurança na obtenção de espectros de emissão, no qual puderam ser identificadas a presença de Al, Ca, Mg, Na, Si e Ti nas massas cerâmicas.

Através do emprego de tratamento quimiométrico, as amostras de cerâmicas foram classificadas entre nacionais e importadas através do modelo LDA, o qual mostrou bom desempenho atestado pelos resultados satisfatórios obtidos na sua validação externa. Sendo assim, através da metodologia desenvolvida é possível a identificação de amostras de origem desconhecidas, bem como evitar possíveis fraudes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. **The science and engineering of materials**. 6ª ed., Cengage Learning, 2010.

KOLAR, D. Chemical research needed to improve high-temperature processing of advanced ceramic materials. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, p. 1425-1448, 2000.

MICHEL, A. P. M. Review: applications of single-shot laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 65, p. 185-191, 2010.

OMOLAOYE, J. A.; UZAIRU, A.; GIMBA, C. E. Heavy metal assessment of some ceramic products imported into Nigeria from China. **Archives of Applied Science Research**, v. 2, p. 120-125, 2010.

PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L. M. C.; GONZAGA, F. B. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 463-512, 2007

RUIZ, M. S.; TANNO, L. C.; CABRAL Jr., M.; COELHO, J. M.; NIEDZIELSKI, J.C. A indústria de louça e porcelana de mesa no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v.16, p. 29-34, 2011.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, L.; CAVA, S. S.; PASKOCIMAS, C. A.; CERISUELO, E.; LONGO, E.; CARDA, J. B. Seleção de matérias-primas no desenvolvimento de formulações de massas cerâmicas. **Cerâmica**, v. 48, p. 108-113, 2002