

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA AVALIAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS DE MATERIAIS ESCOLARES**José A. Garcia[#] e Edenír R. Pereira-Filho***

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luiz (SP 340), km 235, CP 676, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 31/01/2015; aceito em 10/03/2015; publicado na web em 28/04/2015

DEVELOPMENT OF A SAMPLE PREPARATION METHOD FOR RAW MATERIAL EVALUATION OF SCHOOL SUPPLIES. The aim of this study was to evaluate the extraction of elements Ba, Cd, Cr, Hg and Pb in solid samples, using a microwave oven with closed flasks and to understand the physicochemical parameters involved in this process. The conducting of this study was based on directive 2009/48/CE, which specifies the levels of elements in the materials used by children. A total of eight samples were used to evaluate the extraction process. A full factorial design 2^3 was performed and principal component analysis (PCA) was used to select only critical samples (simultaneously high residual solid content and metal concentrations) for the proposed process, reducing the number of samples tested. A second full factorial design 2^3 was performed with selected samples (masterbatch, polymer and kaolin) and the following variables investigated: addition of H_2O_2 , addition of analytes, and HNO_3 volume. The responses observed for this factorial design were recoveries of the analytes (Ba, Cd, Cr, Hg, and Pb) and a desirability function was used in order to combine all responses. The conclusions were that it is not possible to digest some samples with different physicochemical characteristics (masterbatch and polymer, for example) in the same batch and that the proposed system can be used to perform sample screening.

Keywords: microwave; chemometrics; factorial design; school supplies; extraction.

INTRODUÇÃO

Contaminações por elementos tóxicos, tais como bário (Ba), cádmio (Cd), crômio (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) representam um grande risco para a saúde pública. Esse risco é potencialmente maior quando produtos industrializados são utilizados e manipulados por crianças. Os elementos citados acima, quando ingeridos em elevadas concentrações e por tempo prolongado, podem comprometer o sistema nervoso central, a medula óssea e os rins. O risco é maior para crianças, pois interferem nos processos genéticos ou cromossômicos, inibindo o reparo do DNA.¹⁻³

Da-Col *et al.*⁴ realizaram um trabalho para determinar a presença de elementos químicos tóxicos em materiais escolares utilizando fluorescência de raios X (XRF, *X ray fluorescence*). Os autores avaliaram amostras de giz de cera, massa de modelar e tinta guache e os resultados das análises por XRF foram comparados com a norma ABNT NBR NM 300 (Associação Brasileira de Norma Técnicas). Em uma determinada amostra foi identificada concentração de Ba superior ao permitido, mostrando a importância do controle de qualidade para os fabricantes de materiais escolares.

Com o intuito de regulamentar os níveis aceitáveis de elementos tóxicos em produtos que podem ser fontes de contaminação, várias normas e diretivas foram criadas por órgãos de diversos países. Uma das mais recentes e abrangentes é a diretiva 2009/48/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia,⁵ publicada no Jornal Oficial da União Europeia em 18 de junho de 2009. Esta diretiva é relativa à segurança dos brinquedos comercializados nos países membros daquele bloco comercial.

Muitos produtos destinados ao uso escolar, como, por exemplo, lápis para colorir e para escrever, canetas hidrográficas coloridas, entre outros itens, têm em diversos mercados conotação de brinquedos,

pois são, em sua maioria, destinados ao público infantil. Assim, os fabricantes de materiais escolares devem atender à diretiva 2009/48/CE caso venham comercializar seus produtos na União Europeia (caso específico de diversas empresas brasileiras).⁵

Para o cumprimento dessas normas e diretivas, os fabricantes de materiais escolares têm investido em tecnologias que auxiliam e tornam mais rápida e eficiente a determinação de elementos tóxicos com resultados mais precisos e menor impacto ambiental (menor geração de resíduos). Dentre as diversas tecnologias disponíveis, merece destaque o uso de fornos de micro-ondas com cavidade.⁶⁻⁹ Os fornos de micro-ondas estão sendo cada vez mais utilizados em laboratórios, principalmente naqueles que utilizam técnicas espectroanalíticas para determinações de contaminantes metálicos. A radiação micro-ondas pode ser utilizada em (a) secagem de amostras, (b) extração de compostos orgânicos, (c) sínteses e (d) decomposição de amostras orgânicas e (e) inorgânicas, sendo que os primeiros relatos de utilização do forno de micro-ondas em laboratórios de preparo de amostras datam de meados da década de 1970.⁸

Em química analítica o controle e a qualidade do processo de preparação de amostra são fundamentais para a certificação e validação de um método,¹⁰⁻¹³ por estes motivos a utilização de ferramentas quimiométricas é uma alternativa interessante para (a) diminuir o número de experimentos (b) extrair informações importantes de um conjunto de dados e (c) facilitar a interpretação dos resultados quando diversas respostas devem ser simultaneamente consideradas. A Quimiometria vem sendo utilizada com frequência em química analítica, pois os métodos utilizados para a análise de dados permitem observar os efeitos individuais das variáveis e também de interação com a realização de menor número de experimentos e, consequentemente, reduzido gasto com reagentes, desgaste de equipamentos e mão-de-obra. Desta forma, contribuindo para a geração de métodos alinhados com os preceitos da Química Verde.^{14,15}

O presente estudo tem como objetivo avaliar um procedimento de extração de Ba, Cd, Cr, Hg e Pb em amostras provenientes da cadeia produtiva de uma empresa fabricante de materiais escolares. Para

*e-mail: erpf@ufscar.br

[#]Endereço atual: Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, Rodovia Dom Pedro I (SP 65), km 143,6, 13069-901 Campinas – SP, Brasil

isso foi utilizado um sistema de aceleração de reação por radiação micro-ondas com cavidade para as extrações e os analitos foram determinados por ICP OES (*inductively coupled plasma optical spectrometry*) com configuração axial e radial.

No total, oito amostras diferentes foram utilizadas para avaliar o processo de extração. Na interpretação dos dados foi utilizada a análise de componentes principais (PCA, *principal component analysis*) como ferramenta para selecionar somente as amostras mais críticas (de difícil preparação) para o processo proposto, diminuindo a quantidade de amostras testadas e agrupando aquelas com características físico-químicas semelhantes. Os planejamentos fatoriais¹⁶⁻¹⁸ utilizados nesse trabalho foram do tipo 2³ (completos) e as respostas avaliadas foram as concentrações dos analitos (Ba, Cd, Cr, Hg e Pb) e o teor de sólidos remanescentes para o primeiro planejamento e as recuperações dos analitos adicionados nos frascos reacionais para o segundo planejamento.

A função de desejabilidade de Derringer¹⁹ foi utilizada para avaliar as respostas do planejamento fatorial com o objetivo de identificar simultaneamente as condições experimentais ideais para obter valores de recuperações em torno de 100% de todos os elementos estudados. No estudo de métodos para o preparo de amostras é de conhecimento comum que diferentes amostras poderão exigir condições distintas de preparação. Entretanto, um dos principais objetivos desse trabalho é tentar identificar amostras que possuem características semelhantes e dessa propor grupos para aumentar a frequência analítica do laboratório de rotina.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação

Para realizar as extrações foi utilizado um sistema de aceleração de reação por radiação micro-ondas modelo MARS (CEM, Estados Unidos da América). Os frascos utilizados foram o MARSXpress, também fabricado pela CEM, sendo os mesmos confeccionados em PTFE (Politetrafluoretileno) e com volume máximo de 75 mL. Com a utilização desse tipo de frasco é possível efetuar até 40 extrações simultaneamente. No decorrer dos estudos e para efetuar uma comparação dos resultados foram utilizados os frascos XP1500 (CEM) de alta pressão e que permitem o monitoramento da pressão e da temperatura em um dos frascos (frasco piloto). Com os frascos XP1500 é possível efetuar o preparo de no máximo 12 amostras.

A determinação dos elementos, após o processo de extração, foi realizada utilizando ICP OES (*inductively coupled plasma optical spectrometry*) modelo iCAP 6300 (Thermo, Estados Unidos da América). As condições experimentais utilizadas para a determinação dos analitos foram: potência de radiofrequência de 1250 W, vazão do gás do plasma de 12 L min⁻¹, vazão do gás de nebulização de 0,5 L min⁻¹, vazão do gás auxiliar de 0,5 L min⁻¹, câmara de nebulização do tipo ciclônica e nebulizador do tipo Mira Mist. As linhas espectrais monitoradas para os elementos Ba, Cd, Cr, Hg e Pb foram, respectivamente de 455,403 nm, 228,802 nm, 205,560 nm, 184,950 nm, e 220,353 nm. O Ba foi determinado utilizando a visão radial do equipamento (limite de quantificação, LOQ = 3 µg L⁻¹). Já os demais analitos: Cd (LOQ = 1 µg L⁻¹), Cr (LOQ = 2 µg L⁻¹), Pb (LOQ = 10 µg L⁻¹) e Hg (LOQ = 12 µg L⁻¹) foram determinados utilizando a visão axial.

Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e os volumes finais ajustados com água deionizada.

Durante o processo de extração com os frascos MARSXpress há um aumento da pressão no interior. Caso a pressão exceda o limite do frasco, o mesmo ventila, e neste processo de liberação de gases

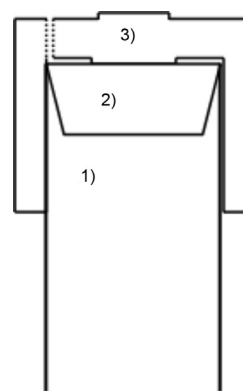


Figura 1. Esquema do frasco modelo MARSXpress, composto por: liner de reação (1), selo de alívio de pressão (2) e tampa com orifício para a liberação dos gases provenientes da reação quando a pressão é excessiva (3)

pode ocorrer também perda indesejável de analitos (principalmente os mais voláteis). A Figura 1 esquematiza o tipo de frasco utilizado e são mostrados detalhes do sistema de alívio de pressão.

Um dos principais parâmetros que devem ser levados em consideração na otimização de um método de preparo de amostras é a recuperação dos analitos e a eficiência da extração. Assim, para testar a recuperação de analitos, foram adicionadas diretamente nos frascos reacionais volumes de soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de Ba, Cd, Cr, Hg e Pb (QHEMIS, Brasil), de forma que as concentrações finais dos mesmos fossem 2,00 mg L⁻¹, 0,40 mg L⁻¹, 2,00 mg L⁻¹, 1,00 mg L⁻¹ e 2,00 mg L⁻¹, respectivamente. O volume final do extraído foi ajustado para 50 mL.

Amostras

Na realização da parte experimental foram utilizadas oito amostras para desenvolver o presente trabalho, sendo que quatro amostras são matérias-primas reprovadas (masterbatch, polímero, pigmento e caulim) e não utilizadas na fabricação de materiais escolares e as demais são materiais escolares prontos para consumo (massa de modelar, papel, tinta acrílica e tecido). Masterbatch são polímeros que possuem alta concentração de pigmentos sendo então misturados com outras matérias-primas para conferir cor. Todas as amostras foram gentilmente cedidas pelo laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa A.W. Faber-Castell. S.A, localizado na cidade de São Carlos – SP e foram selecionadas de modo a reproduzir a rotina de preparação de amostras pelo controle de qualidade da empresa.

A Tabela 1 mostra as amostras utilizadas para avaliar o processo de extração.

Determinação da % de sólidos do extraído

A % de sólidos do extraído foi determinada pela análise da diferença de massa da amostra antes e após a extração. A massa inicial da amostra foi pesada diretamente no frasco reacional, e após o processo de extração a solução do extraído foi filtrada em papel de filtro quantitativo com massa conhecida. O papel de filtro com o filtrado foi mantido em estufa (100 °C) por 3 horas para secagem. Depois do resfriamento em dessecador e posterior pesagem, a massa final da amostra (resíduo) foi determinada. Esse parâmetro foi utilizado para avaliar a eficiência de extração no primeiro planejamento fatorial realizado.

Procedimento para a extração de elementos utilizando radiação de micro-ondas com cavidade

Para todos os planejamentos fatoriais contemplados foram

Tabela 1. Amostras utilizadas para avaliar o processo de extração

Tipo	Nome	Definição	Contaminação por
Matéria-prima	Masterbatch para borracha vermelha	Masterbatch Vermelho, tamanho de partícula de 2 a 4 mm	
	Polímero	Masterbatch Vermelho, tamanho de partícula de 2 a 4 mm	Pb e Cr
	Pigmento	Pigmento Vermelho, tamanho de partícula de 20 a 35 µm	
	Caulim	Silicato de Alumínio Hidratado, tamanho de partícula de 80 a 110 µm	Pb
Material Acabado	Massa de Modelar	Massa de Modelar, tamanho de partícula de 2 a 4 mm	
	Papel	Papel decorativo, tamanho de partícula de 2 a 4 mm	
	Tinta Acrílica	Tinta Acrílica Vermelha, Líquido	Não
	Tecido	Tecido de Algodão, tamanho de partícula de 2 a 4 mm	

utilizados os frascos MARSXpress (Figura 1). No procedimento de preparo de amostra foram pesadas massas de 250 mg (± 10 mg) diretamente nos frascos reacionais e adicionados 10 mL de HNO₃ concentrado (ver detalhes na próxima seção).

Os frascos foram levados no sistema de aceleração de reação utilizando radiação de micro-ondas e o programa de aquecimento utilizado está descrito da Tabela 2.

Tabela 2. Programa de aquecimento utilizado no procedimento de extração

Etapa	Tempo rampa (min.)	Temperatura (°C)	Tempo patamar (min.)
1° Aquecimento	10	100	10
2° Aquecimento	20	150	10

Após o processo de extração e resfriamento dos frascos até a temperatura ambiente, a amostra foi diluída com água deionizada, filtrada em papel de filtro e o volume final ajustado para 50 mL.

Tratamento quimiométrico dos dados

Primeiro planejamento fatorial

Nesta parte do estudo é importante ressaltar o número elevado de amostras necessárias para a reprodução da rotina de preparação de amostras do controle de qualidade de uma empresa fabricante de materiais escolares. Assim, o emprego de ferramentas quimiométricas, tais como planejamento fatorial, possui como característica principal a propriedade de apontar para o experimentador quais são as variáveis mais importantes de um determinado sistema.

Inicialmente foi proposto um planejamento fatorial 2³ com as variáveis adição de H₂O₂ (0 mL e 2 mL), adição de analitos (sem adição e com adição) e realização de uma subsequente extração do resíduo remanescente. O volume de HNO₃ concentrado foi fixado em 10 mL. As respostas estudadas neste planejamento foram as recuperações dos analitos e quantidade de sólidos remanescentes (resíduo após a extração). O planejamento fatorial completo 2³ corresponde a 8 experimentos, que associados às amostras testadas (ver Tabela 1) e ao branco analítico representariam pelo menos 80 experimentos sem réplicas. Destes, 38 experimentos foram aleatoriamente efetuados de tal forma que cada experimento possuísse pelo menos uma réplica e que cada amostra fosse testada pelo menos duas vezes, independentemente do experimento que a mesma estivesse associada.

Na avaliação dos resultados foi utilizada a PCA para identificar tendências e agrupamentos entre as amostras e assim selecionar aquelas que apresentam características distintas no procedimento de extração em avaliação.

Os dados utilizados na PCA foram autoescalados com o propósito de manter os dados na origem do sistema de coordenadas (média 0) e

com variância igual a 1, permitindo que as amostras possam exercer influências equitativas nos resultados das análises. A Tabela 1S mostra os dados utilizados na PCA.

Segundo planejamento fatorial

Após a realização do primeiro planejamento experimental para identificar as amostras mais difíceis de preparação, foi realizado um novo planejamento com o objetivo de testar essas amostras em uma situação que envolva também modificações na mistura utilizada na extração. Dessa vez foi verificada a possibilidade de utilizar uma menor concentração de HNO₃. Além disso, foram realizadas duas réplicas para cada experimento (n = 2), totalizando 64 quando associados às amostras testadas e ao branco analítico.

Os analitos adicionados nos experimentos foram Ba, Cd, Cr, Hg e Pb em concentrações conhecidas (ver seção **Reagentes e soluções**) e as amostras testadas foram Masterbatch, Polímero e Caulim. A Tabela 3 mostra as variáveis estudadas no segundo planejamento proposto.

Tabela 3. Variáveis estudadas no segundo planejamento fatorial completo 2³

Valor normalizado	Adição de H ₂ O ₂	Adição de analito	Volume de HNO ₃ Concentrado
-1	Ausência	Ausência	5 mL + 5 mL de H ₂ O
+1	Presença (2 mL)	Presença	10 mL

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seleção das amostras críticas utilizando o primeiro planejamento fatorial e PCA

Os dados obtidos no primeiro planejamento fatorial são mostrados na Tabela 1S e correspondem à porcentagem de sólidos remanescentes e concentrações de Ba, Cd, Cr, Hg e Pb. A realização de uma subsequente extração do resíduo não foi possível devido às dificuldades de transferência da amostra após a primeira extração.

Os dados de concentração e porcentagem de sólidos foram autoescalados e a Figura 2 mostra um gráfico de dispersão que foi utilizado para visualizar simultaneamente os scores e loadings da primeira componente principal (PC1) versus a segunda componente principal (PC2). Essas duas PC's são responsáveis por 89,4% da variância dos dados.

Analisando o gráfico da Figura 2 é possível observar uma já esperada separação das amostras sem adição de analito (scores negativos em PC1) daquelas com adição de analitos (scores positivos em PC1). Além disso, podemos observar que no eixo da PC1 os scores negativos representam as amostras com baixas concentrações dos elementos Ba, Cd, Cr, Hg e Pb (sem adição de analito) e com baixa porcentagem de sólidos remanescentes. Já no agrupamento dos scores positivos da PC1, são mostradas as amostras com altas concentrações dos

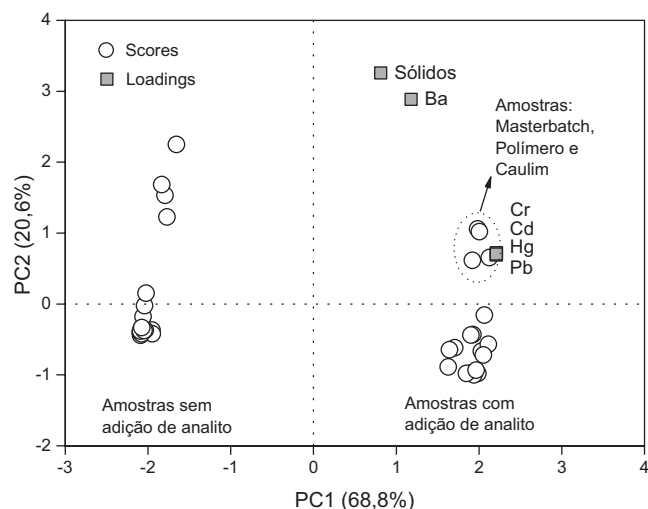


Figura 2. Gráfico com os scores e loadings da PC1 em função da PC2

elementos estudados (com adição de analitos) e com alta porcentagem de sólidos remanescentes (situação indesejável).

No eixo da PC2, a amostras com scores positivos apresentam alta porcentagem de sólidos remanescentes. Portanto, o agrupamento com scores simultaneamente positivos nos eixos da PC1 e da PC2 possui as amostras (Masterbatch, polímero e caulim) com informações relevantes para o desenvolvimento de um novo planejamento de experimentos. As demais amostras (pigmento, massa de modelar, papel, tinta acrílica e tecido) não apresentam características marcantes e não estão associadas com altos valores de sólidos remanescentes.

As amostras selecionadas de acordo com a análise de componentes principais foram: Masterbatch, Polímero e Caulim.

SEGUNDO PLANEJAMENTO FATORIAL: RECUPERAÇÃO DOS ANALITOS ADICIONADOS AO SISTEMA DE EXTRAÇÃO

As recuperações foram calculadas de forma que somente os analitos adicionados ao sistema de extração, e não a amostra testada, fornecessem informações para a resposta do experimento. Desta forma, a resposta de um experimento sem adição de analito foi subtraída da resposta do experimento semelhante, porém com adição de analito.

Para avaliar a resposta recuperação de analitos, foi utilizada a função de desejabilidade de Derringer, a qual permite identificar simultaneamente as condições experimentais ideais para todas as variáveis testadas em um planejamento. A função de desejabilidade (d_i) permite somente valores entre 0 e 1, de forma que $d_i = 0$ é a resposta indesejável e $d_i = 1$ é a resposta desejável.¹⁹

No presente trabalho, foram adotados os seguintes critérios: (a) para recuperações de analitos entre 80% e 120% a desejabilidade é igual a 1 e (b) para recuperações abaixo de 50% ou (c) acima de 150% a desejabilidade é igual a 0. A Figura 3 mostra a codificação dos valores de desejabilidade em função das recuperações obtidas. A Equação 1 mostra o cálculo da desejabilidade quando os valores de recuperação estão entre 50% e 80%, sendo que y = a resposta do experimento, L (menor valor) = 50% e T (valor alvo) = 80%.

$$d_i = \left(\frac{y-L}{T-L} \right)^s \quad (1)$$

Quando os valores de recuperação estão entre 120% e 150%, foi utilizada a Equação 2, sendo que y = resposta do experimento, U (maior valor) = 150% e T (valor alvo) = 120%.

$$d_i = \left(\frac{U-y}{U-T} \right)^t \quad (2)$$

Os expoentes s e t em ambas equações representam o peso de cada resposta, ou seja, a importância dada a recuperação de cada analito adicionado.

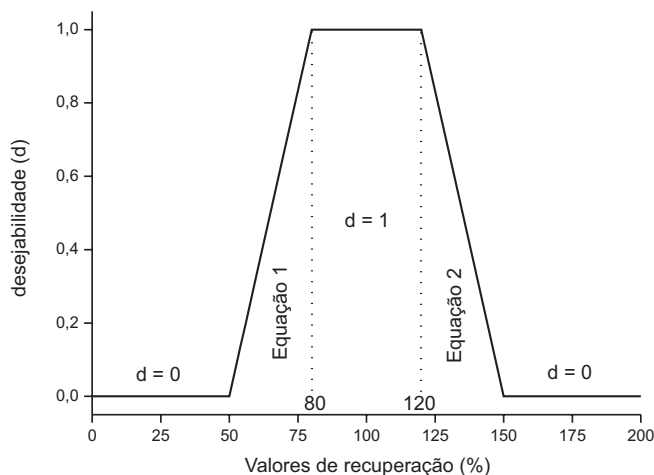


Figura 3. Codificação dos valores de recuperação em função das condições estipuladas para o cálculo da desejabilidade (d)

Os valores de pesos adotados para cada analito estão listados a seguir e tiveram como base a frequência de ocorrência do elemento nos materiais analisados e o grau de restrição dos mesmos adotados pela diretiva 2009/48/CE.⁵ Sendo assim os valores de pesos adotados para Ba, Cd, Cr, Hg e Pb foram iguais a 1, 3, 3, 3 e 3, respectivamente.

Com os resultados das desejabilidades para cada recuperação (d_i), foi calculada a desejabilidade global (D) para cada experimento do planejamento, sendo que D é a média geométrica das desejabilidades individuais, conforme mostra a Equação 3.

$$D = \sqrt[5]{d_{Ba} \times d_{Cd} \times d_{Cr} \times d_{Hg} \times d_{Pb}} \quad (3)$$

Os dados da desejabilidade global, D (Tabela 2S), foram utilizados para calcular os efeitos dos experimentos com adição de analitos, individualmente para cada uma das três amostras selecionadas. A Tabela 2S mostra os valores de recuperação, desejabilidade individual (d_i) e global (D) para os experimentos 3, 4, 7 e 8 (experimentos que tiveram adição de analito). Desta forma, os coeficientes necessários para a modelagem dos experimentos foram obtidos, sendo possível mostrar gráficos de contorno para resposta D em função das variáveis volume de HNO_3 e adição de H_2O_2 .

A Figura 4 mostra os gráficos de contorno para cada tipo de amostra testada no planejamento.

Conforme é observado nos gráficos de contorno, em relação à recuperação de analitos, para as amostras Caulim (b) e Polímero (c) os melhores valores de D foram obtidos quando há adição de H_2O_2 (+1) e baixo volume de HNO_3 (-1); para o Masterbatch (a) as melhores condições foram observadas quando não há adição de H_2O_2 (-1) e alto volume de HNO_3 (+1). A amostra de Caulim (b) apresentou as condições mais flexíveis de extração, pois em qualquer condição experimental o valor de D foi superior a 0,85.

Observa-se que o tipo de amostra tem influência significativa no desempenho do método de extração, não sendo possível estabelecer um método único para as três amostras em estudo. Entretanto, para as amostras Caulim e Polímero é possível efetuar uma extração conjunta.

Proposta de utilização do frasco MARSXpress como um sistema de triagem em consideração à diretiva 2009/48/CE

No caso dos fabricantes de materiais escolares, os limites das

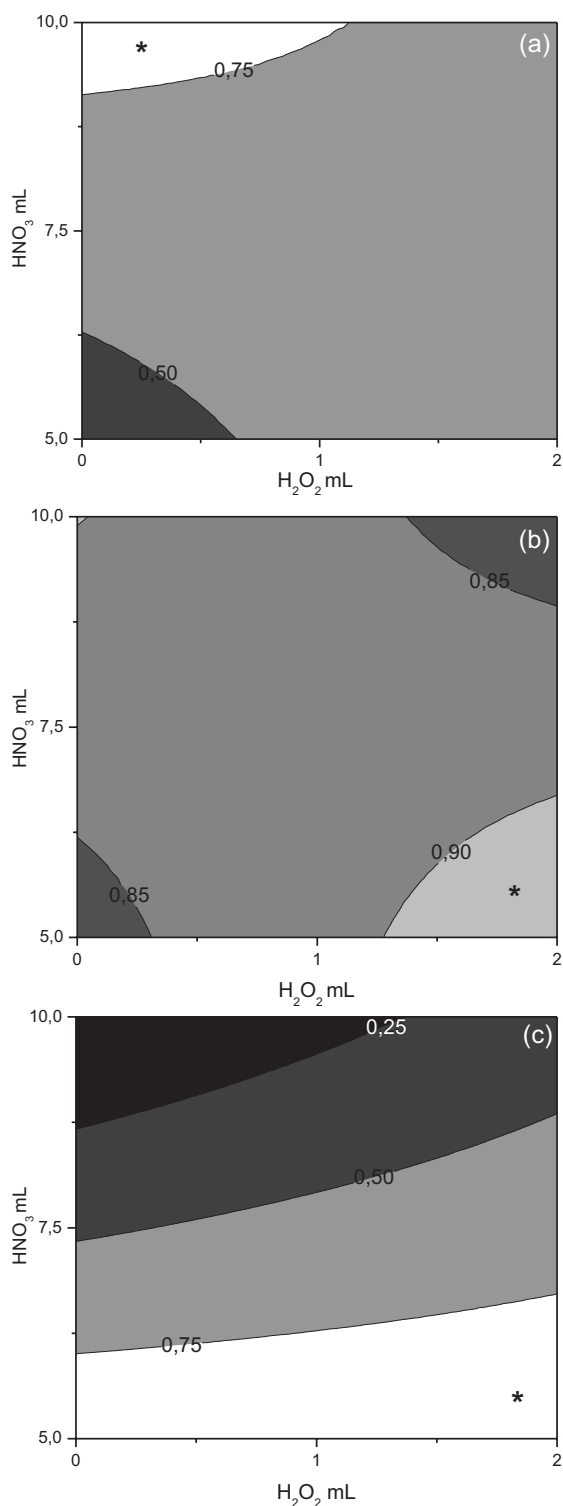


Figura 4. Gráficos de contorno para a resposta *D* em função da Adição de H_2O_2 e o volume de HNO_3 para as seguintes amostras: a) Masterbatch; b) Caulim e c) Polímero

normas ou diretivas que regulamentam o setor devem ser levados em consideração em relação a utilização do frasco MARSXpress como sistema de extração.

Como um estudo de caso foi utilizado o elemento Pb. Assim, foram comparadas as concentrações deste elemento nas amostras testadas no segundo planejamento fatorial (Tabelas 3 e 2S), utilizando os frascos MARSXpress (baixa pressão) e os valores de Pb total utilizando o frasco de alta pressão modelo XP1500. Os frascos XP1500 possuem um sistema que permite visualizar a pressão e temperatura e suportam altas pressões. Entretanto, é possível preparar no máximo 12 amostras com esses frascos, comprometendo a frequência analítica. Além disso, outro inconveniente está no fato de que, como esse tipo de frasco possui monitoramento (sistema de sensores de temperatura e pressão acoplados em um único frasco, chamado de frasco piloto), é necessário que todas as amostras apresentem a mesma matriz analítica, ou seja, não é possível preparar amostras distintas em uma mesma batelada. A Tabela 4 mostra os valores do elemento Pb em $mg\ kg^{-1}$, utilizando os frascos MARSXpress e XP1500 e comparado com o limite de tolerância da diretiva 2009/48/EC.⁵

Segundo a diretiva 2009/48/EC, a concentração máxima permitida do elemento Pb em materiais escolares deve ser de $13,5\ mg\ kg^{-1}$, portanto, para as amostras testadas e os parâmetros experimentais utilizados, podemos observar que a utilização do frasco MARSXpress (baixa pressão e alta frequência analítica) não levaria o analista à aprovação de amostras com concentrações de Pb consideradas inadequadas para o consumo. No entanto, o frasco MARSXpress não é recomendado para uma tomada de decisão direta quanto a utilização do material analisado, ou seja, para o caso de concentrações de Pb entre $10\ \mu g\ kg^{-1}$ (Limite de Quantificação do ICP OES) e $13,5\ mg\ kg^{-1}$, é recomendado que o analista refaça a análise utilizando o frasco XP1500 (alta pressão), como mostra a Tabela 4 para a amostra Polímero.

As vantagens de utilização do frasco MARSXpress como um sistema triagem, em relação ao frasco XP1500, são a segurança no momento da reação, pois o modelo MARSXpress possui um sistema de alívio de pressão dos gases provenientes da reação, diminuindo a possibilidade de acidentes; maior frequência analítica, sendo que é possível preparar até 40 amostras em uma mesma batelada; menor complexidade de operação, pois a montagem do sistema é relativamente mais simples e rápida devido à menor quantidade de peças utilizadas na montagem do frasco.

CONCLUSÃO

O advento da radiação de micro-ondas associado à química analítica levou os fabricantes de equipamentos a desenvolverem eficientes sistemas para abertura de amostras sólidas. Entretanto, o analista deve estar atento a fatores que podem afetar a qualidade e principalmente a segurança do processo de abertura de amostras sólidas. Sendo assim, com a utilização das ferramentas quimiométricas (planejamento fatorial, PCA e a função de desejabilidade de Derringer), pôde-se, utilizando relativamente poucos experimentos, obter informações importantes do sistema de abertura de amostras sólidas do laboratório de pesquisa e desenvolvimento da A.W. Faber-Castell S.A..

Tabela 4. Concentrações do elemento Pb em $mg\ kg^{-1}$, utilizando os frascos MARSXpress (baixa pressão) e XP1500 (alta pressão) e comparado com o limite de tolerância da diretiva 2009/48/EC (n = 3)

Amostra	MARSXpress	Diretiva 2009/48/CE	XP1500	Diretiva 2009/48/CE
Caulim	$21,2 \pm 1,7$	Reprovado	$25,6 \pm 3,2$	Reprovado
Masterbatch	$32,7 \pm 4,5$	Reprovado	$25,5 \pm 1,2$	Reprovado
Polímero	$1,1 \pm 0,8$	Aprovado	$6,6 \pm 0,5$	Aprovado

Com a utilização da função de desejabilidade de Derringer para obter a desejabilidade global dos experimentos do planejamento fatorial, foram preparados gráficos de contorno para cada amostra em estudo. Analisando os gráficos de contorno conclui-se que não é possível preparar em uma única batelada amostras com características físico-químicas diferentes (por exemplo, masterbatch e caulim ou masterbatch e polímero). Assim, não é possível, devido à complexidade das amostras disponíveis, a criação de um único método de extração utilizando os frascos reacionais MARSXpress (exceto caulim e polímero). No entanto, com os dados obtidos no planejamento fatorial, foram propostos métodos personalizados para cada tipo de amostra estudada, aumentando a eficiência e a qualidade do processo de abertura de amostras utilizando os frascos reacionais MARSXpress.

O sistema de frascos MARSXpress pode ser utilizado como um sistema de triagem quando a amostra é desconhecida ou quando a quantidade de amostras em um mesmo lote for muito alta. Um estudo de caso com o elemento Pb mostrou que é possível a triagem da concentração deste elemento nas amostras estudadas no planejamento fatorial.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Os materiais suplementar citados neste trabalho estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

À empresa A.W. Faber-Castell S.A. pela disponibilidade dos equipamentos e amostras utilizados. O autor J. A. G. é grato também ao Programa de pós-graduação em Química da UFSCar pela oportunidade de realização do curso de mestrado profissional de caráter tecnológico. O autor E. R. P. F. é grato ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processo 304272/2012-7), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

1. Zini, J.; Ferreira, J. C.; Carvalho, F. M. S.; Bustillos, J. O. W. V.; Scapin, M. A.; Salvador, V. L. R.; Abrão, A.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 833.
2. Hillyer, M. M.; Finch, L. E.; Cerel, A. S.; Dattelbaum, J. D., Leopold, M. C.; *Chemosphere* **2014**, *108*, 205.
3. Guney, M.; Zagury, G. J.; *J. Hazard. Mater.* **2014**, *271*, 321.
4. Da-Col, J. A.; Sanchez, R. O.; Terra, J.; Bueno, M. I. M. S.; *Quim. Nova* **2013**, *6*, 874.
5. http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/toys/documents/directives/index_en.htm, acessada em Agosto 2014.
6. Bizzi, C. A.; Flores, E. M. M.; Barin, J. S.; Garcia, E. E.; Nóbrega, J. A.; *Microchem. J.* **2011**, *99*, 193.
7. Korn, M. G. A.; Santos, D. C. M. B.; Guida, M. A. B.; Barbosa, I. S.; Passos, M. L. C.; Saraiva, M. L. M. F. S.; Lima, J. L. F. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2278.
8. Oliveira, E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 174.
9. Pereira, J. S. F.; Knorr, C. L.; Pereira, L. S. F.; Moraes, D. P.; Paniz, J. N. G.; Flores, E. M. M.; Knapp, G.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, *26*, 1849.
10. Rosini, F.; Nascentes, C. C.; Nóbrega, J. A.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 1012.
11. Krug, F. J. Em *Métodos de Preparo de Amostras, Fundamentos Sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar*; Krug, F. J, eds.; Piracicaba, 2010, cap. 8.
12. Nóbrega, J. A.; Trevizan, L. C.; Araújo, G. C. L.; Nogueira, A. R. A.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2002**, *57*, 1855.
13. Bressani, F. A.; Silva, H. O.; Nóbrega, J. A.; Costa, L. M.; Nogueira, A. R. A.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 1210.
14. Rocha, D. L.; Batista, A. D.; Rocha, F. R. P.; Donati, G. L.; Nóbrega, J. A.; *Trends Anal. Chem.* **2013**, *45*, 79.
15. Anastas, P.; Eghbali, N.; *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301.
16. Ferreira, S. L. C.; Bruns, R. E.; Ferreira, H. S.; Matos, G. D.; David, J. M.; Brandão, G. C.; da Silva, E. G. P.; Portugal, L. A.; dos Reis, P. S.; Souza, A. S.; dos Santos, W. N. L.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *597*, 179.
17. Barros Neto, B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 1401.
18. Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 338.
19. Candiotti, L. V.; de Zan, M. M.; Cámara, M. S.; Goicoechea, H. C.; *Talanta* **2014**, *124*, 12.