
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Avaliação de procedimentos de digestão de amostras da cadeia produtiva de materiais escolares usando forno de micro-ondas com cavidade.

José Augusto Garcia*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre Profissional em Química, área de concentração: Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho

*Empresa: A.W. Faber-Castell S.A.

São Carlos

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

G216ap

Garcia, José Augusto.

Avaliação de procedimentos de digestão de amostras da cadeia produtiva de materiais escolares usando forno de micro-ondas com cavidade / José Augusto Garcia. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
50 f.

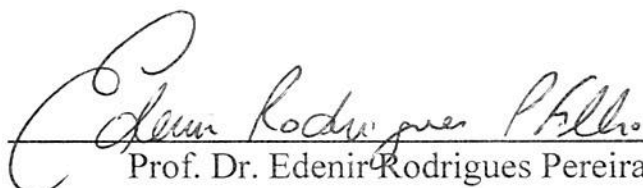
Dissertação (Mestrado profissional) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

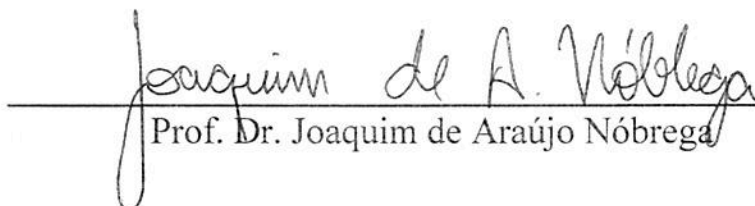
1. Quimiometria. 2. Micro-ondas. 3. DOE (Planejamento estatístico de experimentos). 4. Material escolar. I. Título.

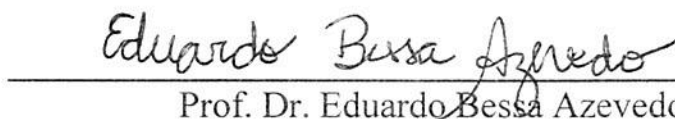
CDD: 543.072 (20ª)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Mestrado Profissional

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Profissional do candidato José Augusto Garcia, realizada em 19 de setembro de 2014:


Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega


Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

“Mesmo as pessoas que dizem que o futuro está predeterminado e que não podemos fazer nada para muda-lo, olham para os dois lados antes de atravessar a rua”

Stephen Hawking

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à todas as pessoas envolvidas, direta ou indiretamente neste trabalho, e em especial dedicar um agradecimento...

Ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho, por ter me orientado neste trabalho com muita paciência e dedicação.

Aos professores Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira e Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega, e aos demais membros do GAIA pelas trocas de experiências durante as reuniões de grupo. Aos funcionários do Departamento de Química, especialmente aqueles da Secretaria de Pós-graduação por terem sido prestativos. Ao Programa de Mestrado Profissional da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade em desenvolver este trabalho.

Ao Prof. Dr. Renato Lajarim Carneiro e a Dra. Lucimar Lopes Fialho pelas preciosas dicas e por terem me entusiasmado até a conclusão deste trabalho.

À empresa A.W. Faber-Castell – Brasil pela oportunidade, em especial ao Vladimir Ap. Basan Barroso e a Lucia Terumy Tuboy. Aos meus amigos do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Faber-Castell, por terem me apoiado e contribuído para o meu projeto.

Aos meus amigos pessoais e de profissão, Marcelo, Helder, Eder, Gabriel, Rodrigo, Marco e Durval, pelas constantes ajudas neste e em outros projetos.

À minha família, em especial à minha esposa Vivian e aos meus filhos Pedro e Gustavo por entenderem a minha ausência e nervosismo, sem a compreensão deles eu não teria um sentido para concluir este trabalho.

Lista de Tabelas

TABELA 1.4 - PARÂMETROS INSTRUMENTAIS PARA AS MEDIDAS POR ICP OES MODELO ICAP 6300 (THERMO, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA).....	12
TABELA 2.4 - VOLUME DE SOLUÇÃO ESTOQUE (1000 MG/L) E CONCENTRAÇÃO FINAL DE CADA ELEMENTO ADICIONADO À AMOSTRA.	13
TABELA 3.4 - AMOSTRAS UTILIZADAS NO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO DE MESTRADO PROFISSIONAL.....	15
TABELA 4.4 - VARIÁVEIS QUE FORAM ESTUDADAS INICIALMENTE NO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO.	16
TABELA 5.4 - PROGRAMA DE AQUECIMENTO 1.....	17
TABELA 6.4 - PROGRAMA DE AQUECIMENTO 2.....	17
TABELA 7.4 - DELINEAMENTO DE EXPERIMENTOS UTILIZADO NA TRIAGEM DAS VARIÁVEIS.	17
TABELA 8.4 - VARIÁVEIS QUE FORAM ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO 1.....	19
TABELA 9.4 - MATRIZ DE EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO 1.....	21
TABELA 10.4 - VARIÁVEIS QUE FORAM ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO 2.....	22
TABELA 11.4 - MATRIZ DE EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO 2.....	23
TABELA 12.5 – RECUPERAÇÕES DOS ANALITOS NO PLANEJAMENTO DE TRIAGEM.	27
TABELA 13.5 – RECUPERAÇÕES DOS ANALITOS NO PLANEJAMENTO 1.	27
TABELA 14.5 – DADOS UTILIZADOS NA PCA DO PLANEJAMENTO 1.....	29
TABELA 15.5 – RECUPERAÇÕES, DESEJABILIDADES (DI) E DESEJABILIDADE GLOBAL (D) DO PLANEJAMENTO 2.....	33-36
TABELA 16.5 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DAS AMOSTRAS DO PLANEJAMENTO 2, DIGERIDAS NO FRASCO XP1500 (ALTA PRESSÃO).	39
TABELA 17.5 – RECUPERAÇÕES, DESEJABILIDADES (DI) E DESEJABILIDADE GLOBAL (D) DA COMPARAÇÃO ENTRE OS FRASCOS MARSXPRESS E XP1500.....	40-43
TABELA 18.5 – DETERMINAÇÃO DO ELEMENTO Pb EM MG/L, UTILIZANDO OS FRASCOS MARSXPRESS E XP1500 E COMPARADO COM O LIMITE DE APROVAÇÃO DA DIRETIVA 2009/48/EC.....	43

Lista de Figuras

FIGURA 1.4 - FRASCO MODELO MARSXPRESS (CEM, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA), COMPOSTO POR: <i>LINER</i> DE REAÇÃO (1), SELO DE ALÍVIO DE PRESSÃO (2) E TAMPA (3). 10	10
FIGURA 2.4 – FRASCO MODELO XP1500 (CEM, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA), COMPOSTO POR: SUPORTE PARA TAMPA DO TUBO PILOTO (1), <i>LINER</i> DE REAÇÃO (2), TAMPA PARA TUBO PILOTO COM ENTRADA DE SENSORES DE PRESSÃO E TEMPERATURA (3) E APOIO DE PARAFUSO COM GUIA PARA O SENSOR DE TEMPERATURA (4)..... 11	11
FIGURA 3.5 – GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO NORMAL DOS EFEITOS PARA A RESPOSTA ACIDEZ DO DIGERIDO.....25	25
FIGURA 4.5 – GRÁFICO DE DISTRIBUIÇÃO NORMAL DOS EFEITOS PARA A RESPOSTA SÓLIDOS REMANESCENTES NO DIGERIDO.26	26
FIGURA 5.5 – GRÁFICO COM AS VARIÂNCIAS EXPLICADAS AO LONGO DAS COMPONENTES PRINCIPAIS.....30	30
FIGURA 6.5 – GRÁFICO COM OS SCORES E LOADINGS DA PC1 EM FUNÇÃO DA PC2.30	30
FIGURA 7.5 – GRÁFICO DE CONTORNO PARA A RESPOSTA D EM FUNÇÃO DO VOLUME DE HNO ₃ E ADIÇÃO DE H ₂ O ₂ (AMOSTRA PROBLEMA).35	35
FIGURA 8.5 – GRÁFICO DE CONTORNO PARA A RESPOSTA D EM FUNÇÃO DO VOLUME DE HNO ₃ E ADIÇÃO DE H ₂ O ₂ (BORRACHA)36	36
FIGURA 9.5 – GRÁFICO DE CONTORNO PARA A RESPOSTA D EM FUNÇÃO DO VOLUME DE HNO ₃ E ADIÇÃO DE H ₂ O ₂ (CAULIM).....36	36
FIGURA 10.5 – GRÁFICO DE CONTORNO PARA A RESPOSTA D EM FUNÇÃO DO VOLUME DE HNO ₃ E ADIÇÃO DE H ₂ O ₂ (POLÍMERO)37	37

RESUMO

AVALIAÇÃO DE PROCEDIMENTOS DE DIGESTÃO DE AMOSTRAS DA CADEIA PRODUTIVA DE MATERIAIS ESCOLARES USANDO FORNO DE MICRO-ONDAS COM CAVIDADE

O presente trabalho teve como objetivos otimizar o processo de digestão de amostras sólidas utilizando forno de micro-ondas com frascos fechados e entender os parâmetros físico-químicos envolvidos neste processo, sendo as normas EN71/3 e CPSC-CH_E1001-08 utilizadas como parâmetro para o desenvolvimento dos métodos. No início dos trabalhos, foi realizado um planejamento fatorial fracionário (triagem) para identificar as variáveis significativas para o processo. As variáveis estudadas foram volume de HNO₃, condições do programa de aquecimento, adição de analitos e tipo de amostra. As respostas utilizadas para identificar as variáveis mais importantes foram: acidez do digerido resultante (%), presença de sólidos remanescentes do processo de digestão (%) e recuperação de analitos previamente adicionados (Pb e Cr). Após a identificação das variáveis significativas foi possível fixar alguns parâmetros do sistema e um novo planejamento fatorial completo 2³ (Planejamento 1) foi realizado para 10 tipos de amostras diferentes, sendo estudadas as seguintes variáveis: adição de H₂O₂, adição de analitos e digestão sequencial. As respostas observadas foram: recuperações de analitos previamente adicionados (Ba, Cd, Cr, Hg e Pb) e presença de sólidos remanescentes do processo digestão (%). Os dados do Planejamento 1 foram estudados utilizando métodos de análise multivariada, sendo possível detectar agrupamentos e tendências entre as amostras testadas. Um novo planejamento fatorial completo 2³ (Planejamento 2) foi realizado com as amostras selecionadas e as variáveis testadas foram adição de H₂O₂, adição de analitos e volume de HNO₃. As respostas observadas para o Planejamento 2 foram: recuperações de analitos previamente adicionados (Ba, Cd, Cr, Hg e Pb) e comparação entre dois sistemas de digestão de amostras assistidas por micro-ondas. As conclusões são que não é possível digerir amostras com características físico-químicas diferentes em uma mesma batelada, o sistema proposto não é recomendado para a determinação de Cd e Hg e é possível utilizar o sistema proposto para realizar uma triagem nas amostras.

ABSTRACT

DIGESTION PROCEDURES EVALUATION OF SAMPLES OF THE PRODUCTION CHAIN OF SCHOOL SUPPLIES USING MICROWAVE RADIATION WITH CLOSED VESSEL.

This study aimed to optimize the digestion of solid samples using microwave oven with closed flasks and understand the physicochemical parameters involved in this process. The development of this study was based on EN71 / 3 and CPSC-CH_E1001-08 standards. We performed a fractional factorial design (screening) to identify the significant variables for the process. The variables studied were volume of HNO₃, heating program conditions, the addition of analytes and residual. The following responses were used to identify the most important variables: acidity of digested (%), the presence of the remaining solids digestion process (%), and recovery of previously added analytes (Pb and Cr). After identification of significant variables it was possible to set some parameters of the system and a new full factorial design 2³ (Design 1) was performed for 10 different types of samples, and the variables studied addition of H₂O₂, addition of analytes and sequential digestion. The responses observed were previously added recoveries of analytes (Ba, Cd, Cr, Hg, and Pb) and presence of the remaining solids digestion process (%). Data of Design 1 was evaluated using multivariate analysis in order to detect clusters and trends among the strains. A new full factorial design 2³ (Design 2) was performed with selected samples and the following variables investigated: addition of H₂O₂, addition of analytes and volume of HNO₃. The responses observed for Design 2 were recoveries of analytes previously added (Ba, Cd, Cr, Hg, and Pb), and comparison between the two systems digestion microwave assisted samples. The conclusions are that it is not possible to digest samples with different physicochemical characteristics in the same batch, the proposed system is not recommended for the determination of Cd and Hg and the proposed system can be used in order to perform a screening in samples.

SUMÁRIO

1.	- INTRODUÇÃO	1
2.	- OBJETIVOS.....	3
3.	- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1.	- UTILIZAÇÃO E FUNCIONAMENTO DOS FORNOS DE MICRO-ONDAS	5
3.2.	- PLANEJAMENTO FATORIAL.....	6
3.3.	- FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS NA OTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS QUE UTILIZAM RADIAÇÃO MICRO-ONDAS PARA A DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS	7
3.4.	CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS TÓXICOS EM MATERIAIS DE USO INFANTIL	8
4.	- PROCEDIMENTOS E MATERIAIS	9
4.1.	- INSTRUMENTAÇÃO	10
4.2.	- REAGENTES E SOLUÇÕES.....	12
4.3.	- DETERMINAÇÃO DA % DE ACIDEZ DO DIGERIDO.....	13
4.4.	- DETERMINAÇÃO DA % DE SÓLIDOS DO DIGERIDO.....	13
4.5.	- AMOSTRAS.....	14
4.6.	- PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS UTILIZANDO RADIAÇÃO MICRO-ONDAS EM FRASCOS FECHADOS.....	16
4.7.	- PLANEJAMENTOS FATORIAIS E VARIÁVEIS	16
4.7.1.	- TRIAGEM DAS VARIÁVEIS.....	16
4.7.2.	- PLANEJAMENTO 1	18
4.7.3.	- PLANEJAMENTO 2	22
4.8.	PROGRAMAS COMPUTACIONAIS UTILIZADOS.....	24
5.	- RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1.	- ESTUDO DE TRIAGEM.....	25
5.2.	- PLANEJAMENTO 1	27
5.2.1.	- RECUPERAÇÃO DE ANALITOS ADICIONADOS AO SISTEMA.....	27
5.2.2.	- ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS.....	28
5.3.	- PLANEJAMENTO 2	31
5.3.1.	- RECUPERAÇÃO DE ANALITOS ADICIONADOS AO SISTEMA.....	31
5.3.2.	COMPARAÇÃO DAS RECUPERAÇÕES ENTRE OS FRASCOS DIGESTORES MARSXPRESS E XP1500.....	38
5.3.3.	PROPOSTA DE UTILIZAÇÃO DO FRASCO MARSXPRESS COMO UM SISTEMA DE TRIAGEM EM CONSIDERAÇÃO A DIRETIVA 2009/48/CE.	42
6.	CONCLUSÕES.....	45

7.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	47
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	49

1. - INTRODUÇÃO

Contaminações por elementos tóxicos, tais como bário (Ba), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) representam um grande risco para a saúde pública. Esse risco é maior quando produtos industrializados são utilizados e manipulados por crianças. Com relação à esses elementos, podemos destacar o Pb que quando ingerido em determinada quantidade, pode comprometer o sistema nervoso, a medula óssea e os rins. O risco é maior para crianças, pois o Pb interfere nos processos genéticos ou cromossômicos, inibindo o reparo do DNA e agindo como agente cancerígeno [1].

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 vários países. Uma das mais recentes é a diretiva 2009/48/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia, 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 da União Europeia.

Muitos produtos destinados ao uso escolar, como, por exemplo, lápis para colorir e para escrever, canetas hidrográficas coloridas, entre outros têm em diversos mercados conotação de brinquedos, pois são, em sua maioria, destinados ao público infantil. Sendo assim os fabricantes de materiais escolares devem atender a diretiva 2009/48/CE caso venham comercializar seus produtos dentro da União Europeia [2].

Outra norma importante para os fabricantes de produtos escolares é a CPSC-CH-E1001-08 criada pelo *Consumer Product Safety Commission*, um órgão norte-americano que regulamenta a segurança dos produtos comercializados nos Estados Unidos da América. A CPSC-CH-E1001-08 foi publicada em 4 de dezembro de 2008 e regulamenta o procedimento para a determinação de Pb total em produtos destinados ao público infantil.[3]

A A.W. Faber-Castell S.A., empresa brasileira de origem alemã, fabricante de produtos de uso escolar desde 1761, sempre esteve atenta e preocupada com a qualidade e segurança de seus produtos destinados ao público infantil, por isso decidiu adotar como normas internas de qualidade o atendimento à diretiva 2009/48/CE e à norma CPSC-CH-E1001-08.

Por este motivo, a empresa A.W. Faber-Castell S.A tem investido em tecnologias que auxiliem a determinação de metais tóxicos com maior precisão, maior eficiência e baixo impacto ambiental. Uma destas tecnologias é a abertura de amostras sólidas assistida por forno de micro-ondas fechado.

Os fornos de micro-ondas estão sendo cada vez mais utilizados em laboratórios, auxiliando na secagem de amostras, extração de compostos orgânicos, sínteses e decomposição de amostras orgânicas e inorgânicas [4]. Sendo que os primeiros relatos de utilização do forno de micro-ondas em laboratórios datam de meados da década de 1970 [4, 5].

A decomposição de amostras sólidas em forno de micro-ondas utilizando frascos fechados vem sendo usada com sucesso em laboratórios de pesquisa e análise [6]. No entanto, alguns cuidados com relação à temperatura e a pressão devem ser tomados no processo de decomposição.

Na maioria dos fornos é possível somente programar a máxima temperatura desejada para que haja uma decomposição eficiente da amostra, sendo a pressão um parâmetro indireto, consequência da temperatura, do tempo de decomposição, dos constituintes da amostra e do tipo de reagente empregado no processo de decomposição.

Alguns frascos fechados possuem um sistema de segurança, como por exemplo no modelo MarsXpress (CEM, Estados Unidos da América). Nesse equipamento se uma temperatura muito alta for utilizada, a pressão pode aumentar mais do que a capacidade do frasco e o mesmo ventila eliminando os gases provenientes das reações de decomposição. Neste processo de alívio de pressão, alguns constituintes da solução de decomposição podem ser volatilizados, levando a um erro analítico no momento da determinação [6]. No entanto, temperaturas baixas podem levar a uma decomposição ineficiente, fazendo com que a amostra seja parcialmente decomposta.

Em química analítica o controle e a qualidade do processo de abertura de amostra são fundamentais para a certificação e validação de um método [6], por estes motivos a utilização de ferramentas quimiométricas se fez necessária. A Quimiometria vem sendo utilizada com frequência em química analítica [7], pois os métodos utilizados para a análise de dados permitem observar os efeitos de interação entre os fatores estudados com um reduzido número de experimentos e,

consequentemente, menores gastos com reagentes, desgaste de equipamentos e homem hora [7, 8].

2. - OBJETIVOS

Esta dissertação de mestrado profissional tem como objetivo otimizar o processo de decomposição de amostras sólidas utilizando forno de micro-ondas com frascos fechados. Os objetivos específicos podem ser descritos como: (i) compreender como atuam os parâmetros físico-químicos envolvidos no processo de decomposição de amostras sólidas em forno de micro-ondas e (ii) criar um modelo empírico para otimizar o processo de decomposição de amostras sólidas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. - Utilização e funcionamento dos fornos de micro-ondas

O desenvolvimento da tecnologia micro-ondas ocorreu principalmente durante a II Guerra Mundial. Os fornos de micro-ondas começaram a ser utilizados para aquecimento de alimentos na década de 1950.

Em 1975 químicos analíticos utilizaram um equipamento de micro-ondas doméstico para digerir uma amostra biológica. Este novo método permitia uma maior rapidez no processo de decomposição, amostras que necessitavam de horas para serem digeridas em chapas aquecedoras levaram menos de 30 min. quando submetidas à radiação micro-ondas [9,10].

Na década de 1980 os pesquisadores já utilizavam recipientes fechados para realizar as digestões e, conseqüentemente, foi possível atingir temperaturas e pressões maiores, aumentando assim a eficiência do processo de decomposição empregando radiação micro-ondas e reduzindo consideravelmente a perda de elementos voláteis.

Além do processo de decomposição, a radiação micro-ondas é utilizada para diversas finalidades, tais como secagem de amostras, sínteses e extração de compostos orgânicos [3, 9].

Quando um material, que não é transparente à radiação micro-ondas, é irradiado pode haver um aumento de temperatura do mesmo. Este fenômeno ocorre devido à interação da radiação eletromagnética com o dipolo elétrico da molécula (moléculas polares), sendo que a mais importante característica do aquecimento por radiação micro-ondas é a absorção direta da energia pelo material que está sendo aquecido, diferente de um aquecimento por convecção (chapas elétricas, bicos de Bunsen, blocos digestores, entre outros), no qual a energia é transferida lentamente do recipiente da reação para o material. Assim, o aquecimento por micro-ondas é seletivo e dependerá, principalmente, da constante dielétrica e da frequência de relaxação do material [3, 9,10].

No caso de uma reação química, temos considerar que o material a ser aquecido é uma solução, então a migração iônica é outro fenômeno que contribui para o rápido aquecimento da amostra [10].

3.2. - Planejamento fatorial

Segundo Barros Neto et al. [11] o advento da quimiometria no Brasil, fez crescer rapidamente, em várias áreas de pesquisa, o uso de experimentos estatisticamente planejados. Além disso, a utilização das ferramentas quimiométricas de planejamento e análise não ficou restrita às atividades acadêmicas, sendo que várias indústrias do Brasil utilizam técnicas de planejamento e otimização de experimentos.

As ferramentas quimiométricas estão sendo amplamente utilizadas em química analítica para a otimização de métodos, sendo que a principal vantagem é o reduzido número de experimentos que, conseqüentemente, gera menores gastos com reagentes, desgaste de equipamentos e homem-hora. Os métodos de análise multivariados e o desenvolvimento de modelos matemáticos permitem observar estatisticamente quais fatores são significativos para o sistema em estudo e se há interação entre os mesmos [7, 8].

Se em um planejamento fatorial, a combinação de k fatores (variáveis) é estudada em dois níveis, então o planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos. Os fatores podem ser quantitativos ou qualitativos e normalmente são nomeados pelos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto. Para experimentos com $k > 4$ os efeitos de altas ordens (por exemplo, aqueles efeitos provenientes da interação de 3 ou mais variáveis) normalmente não são significativos, fazendo com que os ensaios necessários para estimar tais efeitos se tornem irrelevantes, portanto é possível obter informações dos efeitos mais importantes realizando um número menor de ensaios. Os planejamentos que possuem estas características são conhecidos como planejamentos fatoriais fracionários, sendo que na literatura é possível encontrar diferentes tipos deste planejamento, como por exemplo, um planejamento 2^{k-b} onde k é o número de variáveis e b é o tamanho da fração [12].

Os planejamentos de dois níveis constituem apenas uma etapa inicial de investigação. Para conhecer melhor a superfície de resposta e propor modelos empíricos com maior precisão, é necessário realizar planejamentos mais complexos, ou seja, realizar experimentos num maior número de níveis [13]. Conforme descrito por Tarley et al. [8], há vários planejamentos com mais de dois níveis na literatura,

no entanto os mais utilizados são: planejamento composto central, matriz Doehlert e planejamento Box–Behnken.

Para a avaliação e identificação dos efeitos e coeficientes significativos há diferentes metodologias, no entanto as mais empregadas na literatura são a análise de variância (ANOVA, *Analysis of Variance*), o gráfico de probabilidade normal (distribuição normal) e a comparação dos efeitos com uma medida independente de variabilidade [12, 13].

3.3. - Ferramentas quimiométricas na otimização de métodos analíticos que utilizam radiação micro-ondas para a decomposição de amostras

O emprego de ferramentas estatísticas na otimização de métodos analíticos que utilizam radiação micro-ondas para a decomposição de amostras é descrito na literatura por alguns autores. Bressani et al. [14] utilizaram um planejamento fatorial completo 2^3 com três réplicas do ponto central para estudar os efeitos das variáveis: massa da amostra (mg), número de alíquotas de óleo lubrificante e temperatura de adição ($^{\circ}\text{C}$) sobre a eficiência da decomposição de óleo lubrificante encapsulado, buscando verificar qual a influência das variáveis testadas sobre a acidez dos digeridos e os teores de carbono residual.

Após a realização dos 11 experimentos os autores puderam observar que não houve influência significativa dos fatores estudados sobre o teor de carbono residual, observaram também que a temperatura e a massa da amostra têm influência significativa sobre o processo quando a acidez do digerido foi avaliada.

Soylak et al. [15] também utilizaram um planejamento fatorial 2^3 com três réplicas do ponto central para otimizar um processo de decomposição de amostras certificadas de chá assistida por micro-ondas. Os autores variaram a concentração da mistura de ácidos utilizados na decomposição, a potência das micro-ondas e o tempo de radiação, sendo que a resposta experimental foi a porcentagem de recuperação dos analitos em relação ao valor certificado.

Pela análise de variância (ANOVA) os autores puderam demonstrar que os três fatores e a interação da concentração da mistura de ácidos *versus* potência da radiação micro-ondas são significativos nos níveis estudados e que o modelo estabelecido não possui falta de ajuste. A utilização das ferramentas

estatísticas proporcionou aos autores o modelo mais adequado para o processo de decomposição.

Um delineamento de experimento, do tipo completo 3^3 , foi realizado por Rojas et al. [16] para otimizar um processo de decomposição de amostras de cerâmicas utilizando radiação micro-ondas. Os fatores estudados foram: tempo de decomposição, volume de HNO_3 e volume de HF e as respostas foram as concentrações de Ca, Fe, Mg, Cu, Ni e Zr. Segundo os autores, a aplicação do planejamento fatorial permitiu a otimização dos parâmetros que influenciam no desempenho da decomposição assistida por radiação micro-ondas, sendo que a melhor condição de trabalho para as respostas avaliadas foram: tempo de decomposição igual a 3 min., volume de HNO_3 igual a 8 mL e volume de HF igual a 3,6 mL.

3.4. Contaminação por elementos tóxicos em materiais de uso infantil

Produtos como massa de modelar, tinta guache, giz de cera, entre outros, podem ser fontes de contaminação em crianças que utilizam estes objetos para fins didáticos ou para brincar [17].

Segundo a portaria 188/2007 do INMETRO, materiais escolares são quaisquer objetos utilizados por crianças menores de 14 anos em atividades educativas em grupo ou individual, sendo esta definição muito próxima das utilizadas pelas diretivas e normas que regulamentam a fabricação de brinquedos, como por exemplo, a diretiva 2009/48/EC da União Europeia a norma CPSC-CH-E1001-08 dos Estados Unidos da América. Portanto, os fabricantes de matérias escolares devem atender estas normas com o intuito de evitar possíveis danos, causados por elementos tóxicos, à saúde dos principais usuários destes produtos.

Da-Col et al [17], 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 utilizaram amostras de giz de cera, massa de modelar e tinta guache e os resultados das análises de XRF foram comparadas com a norma ABNT NBR NM 300, sendo que em uma amostra de giz de cera foi determinado quantidades de Ba superior ao permitido e para todas as

amostras de massa de modelar e tinta guache testadas não foram determinadas quantidades significativas dos elementos tóxicos previstos na norma de referência.

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos relacionados com a contaminação de brinquedos por elementos tóxicos, os quais podem ser associados com materiais escolares segundo as legislações pertinentes. Sendo que Kumar e Pastore [18] determinaram concentrações variadas de Pb e Cd por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS, *Graphite furnace atomic absorption spectrometry*) em 111 amostras de brinquedos de plástico adquiridos em cidades da Índia.

Um estudo realizado no Brasil em 2009 por Zini et al. [1], tinha por objetivo determinar substâncias tóxicas em amostras de brinquedos de plástico utilizando as técnicas de fluorescência de raios X (XRF), ativação neutrônica (INAA, *Instrumental neutron activation analysis*) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS, *Gas chromatography mass spectrometry*), sendo que os autores comprovaram a contaminação de algumas das amostras testadas por Ba e Pb.

4. - PROCEDIMENTOS E MATERIAIS

Toda a parte experimental do presente trabalho foi realizada no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa A.W. Faber-Castell S.A., localizada na cidade de São Carlos – SP.

4.1. - Instrumentação

Para realizar as decomposições das amostras foi utilizado um sistema de aceleração de reação por radiação micro-ondas modelo MARS (CEM, Estados Unidos da América). Os frascos fechados utilizados eram de média pressão, fabricados em politetrafluoretileno (PTFE) e com volume máximo de 75 mL, modelo MarsXpress (CEM).

Para testar a qualidade dos processos de digestão, foram utilizados frascos fechado de alta pressão e fabricados em PTFE, modelo XP1500 também da CEM, Estados Unidos da América. As Figuras 1.4 e 2.4 ilustram os modelos de frascos utilizados.



FIGURA 1.4 - Frasco modelo MarsXpress (CEM), composto por: *liner* de reação (1), selo de alívio de pressão (2) e tampa (3).

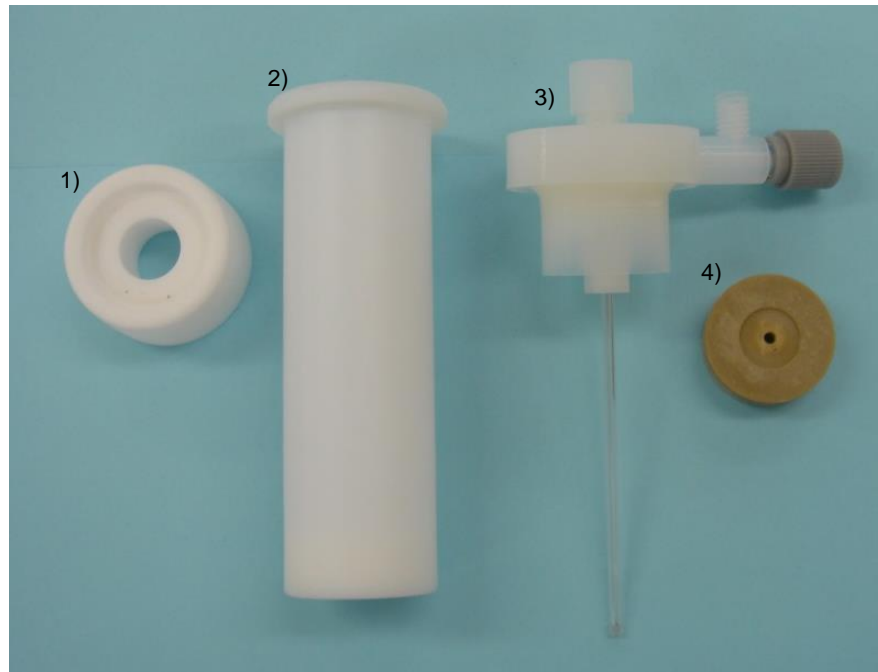


FIGURA 2.4 – Frasco modelo XP1500 (CEM, Estados Unidos da América), composto por: suporte para tampa do tubo piloto (1), *liner* de reação (2), tampa para tubo piloto com entrada de sensores de pressão e temperatura (3) e apoio de parafuso com guia para o sensor de temperatura (4).

As determinações dos elementos nos digeridos foram realizadas em ICP OES (*Inductively coupled plasma optical spectrometry*) modelo iCAP 6300 (Thermo, Estados Unidos da América). A Tabela 1.4 mostra as condições experimentais utilizadas para a determinação dos analitos.

TABELA 1.4 - Parâmetros instrumentais para as medidas por ICP OES modelo iCAP 6300 (Thermo).

Potência (W)	1250
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Mira Mist
Vazão do gás do plasma (L/min)	12
Vazão do gás de nebulização (L/min)	0,5
Vazão do gás auxiliar (L/min)	0,5
Tempo de integração dos sinais (s)	8
Linhas espectrais utilizadas (nm)	Pb = 220,353 Cd = 228,802 Cr = 205,560 Ba = 455,403 Hg = 184,950

Os limites de quantificação para os elementos Pb, Cd, Cr, Ba e Hg, determinados por ICP OES modelo iCAP 6300, são respectivamente, 10, 1, 2, 3 e 12 µg/L.

4.2. - 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 decomposição há um aumento da pressão no interior do tubo. Caso a pressão exceda o limite do tubo, o mesmo ventila, neste processo de liberação de gases pode ocorrer também a perda de analitos [5]. Sendo assim, foram adicionados diretamente nos frascos reacionais volumes de soluções estoque contendo 1000 mg/L de Pb, Cd, Cr, Ba e Hg (QHEMIS, Brasil) para testar a recuperação destes elementos nos digeridos, a Tabela 2.4 mostra as concentrações finais de cada elemento adicionado. O volume final do digerido foi ajustado para 50 mL.

TABELA 2.4 - Volume de solução estoque (1000 mg/L) e concentração final de cada elemento adicionado à amostra.

Elemento	Volume adicionado (mL)	Concentração final (mg/L)
Ba	0,10	2,00
Cd	0,02	0,40
Cr	0,10	2,00
Hg	0,05	1,00
Pb	0,10	2,00

Na determinação da acidez residual foi utilizado uma solução de NaOH 0,5 mol/L e uma solução indicadora de fenolftaleína 1% (m/v). Para digestão das amostras foi utilizado HNO₃ concentrado (CAAL, Brasil).

4.3. - Determinação da % de acidez do digerido

A determinação da % de acidez foi realizada por titulação ácido-base. Sendo o digerido titulado com NaOH 0,5 mol/L na presença do indicador fenolftaleína 1% (m/v).

4.4. - Determinação da % de sólidos do digerido

A % de sólidos do digerido foi determinada pela análise de diferença de massa da amostra antes e após a digestão.

A massa inicial da amostra foi pesada diretamente no tubo reacional, após o processo de digestão a solução do digerido foi filtrada em papel de filtro quantitativo com massa conhecida. O papel de filtro com o filtrado foi deixado em estufa (aproximadamente 100°C) por 3 horas para secagem. Depois do resfriamento em dessecador e posterior pesagem, a massa final da amostra foi determinada.

4.5. - Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho são matérias primas utilizadas na fabricação de materiais escolares e foram coletadas no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa A.W. Faber-Castell. S.A.

A A.W. Faber-Castell S.A possui uma matriz de amostra muito complexa, por este motivo foram selecionadas nove amostras para compor o presente trabalho, como pode ser observado na Tabela 3.4. Os critérios para a seleção das amostras foram, em ordem de importância, histórico de contaminação, grau de dificuldade de decomposição e frequência analítica.

TABELA 3.4 - Amostras utilizadas no desenvolvimento do trabalho de mestrado profissional.

Nome	Definição	Tamanho de partícula	Frequência analítica (ano)	Quantidade consumida pelo sistema de produção (ano)	Histórico de contaminação
Borracha	Masterbach para Borracha Vermelho	2 mm – 4 mm	10 amostra	540 kg	Pb e Cr
Polímero	Masterbach Vermelho	2 mm – 4 mm	12 amostras	896 kg	Pb e Cr
Pigmento	Pigmento Vermelho	20 µm – 35 µm	40 amostras	12 t	Pb e Cr
Caulim	Silicato de Alumínio Hidratado	80 µm - 110 µm	42 amostras	179 t	Pb
Massa de Modelar	Massa de Modelar	2 mm – 4 mm	12 amostras	93700 estojos	Não
Papel	Papel decorativo	2 mm – 4 mm	10 amostras	2000 peças	Não
Tinta Acrílica	Tinta Acrílica Vermelha	Líquido	13 amostras	15600 peças	Não
Tecido	Tecido de Algodão	2 mm – 4 mm	3 amostras	5300 peças	Não
Amostra Problema	Cabo Amarelo de um Pincel	2 mm – 4 mm	Homologação	-	Pb e Cr

Todas as amostras que foram utilizadas neste trabalho e que apresentam histórico de contaminação foram reprovadas pelo sistema de controle de qualidade da empresa A.W. Faber-Castell S.A. e conseqüentemente não foram utilizadas nos processos industriais ou comercializadas no mercado.

4.6. - Procedimento de decomposição de amostras utilizando radiação micro-ondas em frascos fechados

Para todos os planejamentos fatoriais contemplados neste trabalho de mestrado foram utilizados os tubos MarsXpress (Figura 1.4). Sendo que, foram pesados, diretamente nos tubos reacionais, massas de 250 ± 10 mg das amostras estudadas. Após o processo de digestão, o digerido foi diluído com água deionizada, filtrado em papel de filtro e o seu volume ajustado para 50 mL. Com os tubos MarsXpress é possível acomodar até 40 amostras simultaneamente no interior da cavidade do forno de micro-ondas.

4.7. – Planejamentos fatoriais e variáveis

4.7.1. – Triagem das variáveis

Um estudo de triagem foi realizado com o intuito de identificar as variáveis mais significativas para o processo de decomposição. Para isso, foi realizado um planejamento fatorial fracionário (2^{4-1}). A Tabela 4.4 mostra as variáveis que foram estudadas inicialmente no processo de decomposição.

TABELA 4.4 - Variáveis que foram estudadas inicialmente no processo de decomposição.

Valor normalizado	Volume de HNO ₃ Concentrado	Programa de aquecimento	Adição de analito	Tipo de amostra
-1	5 mL + 5 mL de H ₂ O	Programa 1	Ausência	Pigmento
+1	10 mL	Programa 2	Presença	Polímero

Segundo Nóbrega et al. [4] a eficiência da decomposição depende principalmente da temperatura, do tempo de decomposição, concentração do reagente e da quantidade de amostra. A temperatura e o tempo de decomposição foram ajustados simultaneamente pelo programa computacional de controle do equipamento, portanto foi considerada como sendo uma única variável, a qual foi chamada de programa de aquecimento. As Tabelas 5.4 e 6.4 descrevem os dados que foram utilizados para o estudo da variável programa de aquecimento.

TABELA 5.4 - Programa de aquecimento 1 (nível baixo: -1).

Etapa	Tempo rampa (min.)	Temperatura (°C)	Tempo patamar (min.)
1	10	50	10
2	20	100	10

TABELA 6.4 - Programa de aquecimento 2 (nível alto: 1).

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

Os níveis das variáveis foram normalizados em -1 e +1 e a Tabela 7.4 mostra o planejamento que foi efetuado, totalizando 8 experimentos. Sendo que todos os experimentos foram realizados em triplicata.

TABELA 7.4 - Delineamento de experimentos utilizado na triagem das variáveis.

Experimentos	Volume de HNO ₃ Concentrado	Programa de aquecimento	Adição de analito	Tipo de amostra
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1	+1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	+1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	+1

No planejamento mostrado na Tabela 7.4, a variável 4 (Tipo de amostra) foi estabelecida ao multiplicar os níveis das variáveis 1, 2 e 3. Assim, a geratriz deste planejamento fatorial fracionário é 1234. Isto implica que, ao calcular os contrastes de primeira ordem, os mesmos serão provenientes da confusão dos efeitos de primeira e de terceira ordem. O contraste 1, por exemplo, será igual ao efeito 1 + efeito 234. A eficiência da decomposição (respostas do planejamento) foi avaliada pela acidez do digerido, quantidade de sólidos remanescentes e recuperação dos analitos após a decomposição.

Após a decomposição, é desejável que a amostra apresente baixos índices de acidez e baixas quantidades de sólidos remanescentes. Baixos índices de acidez demonstram que houve consumo do ácido empregado no método e baixas quantidades de sólidos sugerem que a mineralização da amostra foi completa.

A recuperação dos analitos adicionados nas amostras tem por finalidade, como citado anteriormente, verificar se há perdas de analitos durante o processo de decomposição. Vale a pena ressaltar que os frascos usados (Figura 1.4) são de baixa pressão, porém foi dada especial atenção a eles devido à possibilidade de se acomodar muitos frascos simultaneamente na cavidade do forno de micro-ondas.

Para o estudo de triagem, foram adicionados somente os analitos Pb e Cr em quantidades iguais às mostradas na Tabela 2.4 e foram utilizadas somente dois tipos de amostra: Polímero e Pigmento. Os elementos Pb e Cr foram priorizados, pois são os analitos que apresentaram histórico de contaminação (Tabela 3.4).

4.7.2.- Planejamento 1

Com base nos resultados do estudo de triagem, um novo planejamento fatorial foi realizado com o intuito de reproduzir um cenário próximo à rotina de trabalho do laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa A.W. Faber-Castell S.A.

O programa de aquecimento e volume de HNO₃ foram fixados, não sendo variáveis do Planejamento 1. O programa de aquecimento utilizado foi o de

número 2 (Tabela 6.4) e o volume de HNO₃ utilizado foi de 10 mL. A Tabela 8.4 mostra as variáveis estudadas no Planejamento 1.

TABELA 8.4 - Variáveis que foram estudadas no Planejamento 1.

Valor normalizado	Adição de H ₂ O ₂	Adição de analito	Digestão sequencial
-1	Ausência	Ausência	Ausência
+1	Presença (2 mL)	Presença	Presença

A adição de H₂O₂ teve como objetivo, observar se este reagente combinado com o ácido poderia favorecer o processo de digestão das amostras testadas. Os analitos adicionados nos experimentos do Planejamento 1 foram Ba, Cd, Cr, Hg e Pb em concentrações conhecidas conforme mostra a Tabela 2.4.

A variável digestão sequencial consistiu em realizar dois processos de digestões semelhantes no mesmo experimento, com o objetivo de digerir totalmente o sólido remanescente da amostra do primeiro processo de digestão. A amostra foi pesada diretamente no tubo reacional, os reagentes foram adicionados e o tubo foi levado ao digestor de amostra, após o resfriamento da solução do digerido, a mesma foi filtrada em papel de filtro e os sólidos remanescentes, retidos no papel, foram levados para outro tubo, adicionado os reagentes e o tubo levado novamente ao digestor de amostra.

As amostras testadas no Planejamento 1 estão listadas na Tabela 3.4. Portanto, o objetivo era testar 9 amostras, que, como citado anteriormente, reproduziriam a rotina de trabalho da empresa.

Um planejamento fatorial completo 2³ foi proposto, o qual naturalmente contempla 8 experimentos, que associados as amostras testadas e ao branco analítico representariam 80 experimentos sem réplicas. Este número alto de experimentos inviabilizaria a realização deste planejamento, contudo, somente 40 experimentos foram utilizados, os quais foram selecionados de 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.

O objetivo do Planejamento 1 passou a ser investigativo do ponto de vista amostral. Ou seja, pretendia-se estudar o comportamento das amostras com relação às respostas do planejamento, de modo que fosse possível observar tendências ou padrões de agrupamentos, e desta forma, selecionar somente as amostras significativas para o processo de digestão.

A Tabela 9.4 apresenta a matriz de experimentos utilizada no Planejamento 1. As respostas estudadas neste planejamento foram a recuperação dos analitos e quantidade de sólidos remanescentes.

TABELA 9.4 - Matriz de experimentos do Planejamento 1

Classificação	Adição H ₂ O ₂	Adição de Analitos	Digestão Seq	Amostra	Classificação	Adição H ₂ O ₂	Adição de Analitos	Digestão Seq	Amostra
1	1	-1	-1	Amostra Problema	21	1	-1	-1	Pigmentos
2	1	-1	1	Amostra Problema	22	-1	1	-1	Pigmentos
3	-1	-1	-1	Borracha	23	-1	-1	1	Pigmentos
4	1	-1	-1	Borracha	24	-1	1	1	Pigmentos
5	1	1	-1	Borracha	25	-1	-1	-1	Polímero
6	1	-1	1	Borracha	26	1	1	-1	Polímero
7	-1	1	1	Borracha	27	1	-1	1	Polímero
8	1	1	1	Borracha	28	1	1	1	Polímero
9	-1	-1	-1	Branco	29	1	-1	-1	Tecido
10	-1	1	-1	Branco	30	-1	1	-1	Tecido
11	1	1	-1	Branco	31	1	1	-1	Tecido
12	-1	-1	1	Branco	32	1	-1	1	Tecido
13	1	-1	-1	Caulim	33	-1	1	1	Tecido
14	1	1	-1	Caulim	34	-1	-1	-1	Tinta Acrílica
15	-1	1	1	Caulim	35	-1	-1	-1	Tinta Acrílica
16	1	1	1	Caulim	36	-1	1	-1	Tinta Acrílica
17	-1	-1	1	Massa de Modelar	37	-1	-1	1	Tinta Acrílica
18	1	-1	1	Massa de Modelar	38	1	-1	1	Tinta Acrílica
19	1	-1	1	Papel	39	-1	1	1	Tinta Acrílica
20	1	1	1	Papel	40	1	1	1	Tinta Acrílica

4.7.3.- Planejamento 2

Um novo planejamento foi delineado para testar as amostras que apresentaram influência significativa nos resultados do Planejamento 1. O programa de aquecimento utilizado foi o de número 2 (Tabela 6.4) e a Tabela 10.4 mostra as variáveis estudadas no Planejamento 2.

TABELA 10.4 - Variáveis que foram estudadas no Planejamento 2

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

Os analitos adicionados nos experimentos do Planejamento 2 foram Ba, Cd, Cr, Hg e Pb em concentrações conhecidas conforme mostra a Tabela 2.4 e as amostras testadas foram Borracha, Polímero, Caulim e Amostra Problema.

Neste caso foi proposto um planejamento fatorial completo 2³ e realizadas duas réplica para cada experimento (n = 2). Sendo realizado um total de 80 experimentos quando associados as amostras testadas e ao branco analítico.

A Tabela 11.4 apresenta a matriz de experimentos utilizada no Planejamento 2 e a resposta avaliada foi a recuperação de analitos.

TABELA 11.4 - Matriz de experimentos do Planejamento 2

Exper.	Adição de H ₂ O ₂	Adição de Analitos	Volume de HNO ₃	Amostras	Exper.	Adição de H ₂ O ₂	Adição de Analitos	Volume de HNO ₃	Amostras
1	-1	-1	-1	Branco	5	-1	-1	1	Branco
1	-1	-1	-1	Caulim	5	-1	-1	1	Caulim
1	-1	-1	-1	Amostra Problema	5	-1	-1	1	Amostra Problema
1	-1	-1	-1	Borracha	5	-1	-1	1	Borracha
1	-1	-1	-1	Polímero	5	-1	-1	1	Polímero
2	1	-1	-1	Branco	6	1	-1	1	Branco
2	1	-1	-1	Caulim	6	1	-1	1	Caulim
2	1	-1	-1	Amostra Problema	6	1	-1	1	Amostra Problema
2	1	-1	-1	Borracha	6	1	-1	1	Borracha
2	1	-1	-1	Polímero	6	1	-1	1	Polímero
3	-1	1	-1	Branco	7	-1	1	1	Branco
3	-1	1	-1	Caulim	7	-1	1	1	Caulim
3	-1	1	-1	Amostra Problema	7	-1	1	1	Amostra Problema
3	-1	1	-1	Borracha	7	-1	1	1	Borracha
3	-1	1	-1	Polímero	7	-1	1	1	Polímero
4	1	1	-1	Branco	8	1	1	1	Branco
4	1	1	-1	Caulim	8	1	1	1	Caulim
4	1	1	-1	Amostra Problema	8	1	1	1	Amostra Problema
4	1	1	-1	Borracha	8	1	1	1	Borracha
4	1	1	-1	Polímero	8	1	1	1	Polímero

4.8. Programas computacionais utilizados

Para estabelecer os planejamentos fatoriais e realizar os cálculos quimiométricos utilizados no presente trabalho, foram utilizados os programas computacionais MINITAB[®], versão 16.1.0 (Minitab, Estados Unidos da América) e Microsoft Excel, versão 2010 (Microsoft, Estados Unidos da América).

5. - RESULTADOS e DISCUSSÕES

5.1. - Estudo de triagem

A significância dos efeitos das variáveis e as possíveis interações entre elas foram verificadas para as respostas acidez do digerido e presença de sólidos remanescentes no mesmo, com base nos gráficos de distribuição normal dos efeitos (Figuras 3.5 e 4.5).

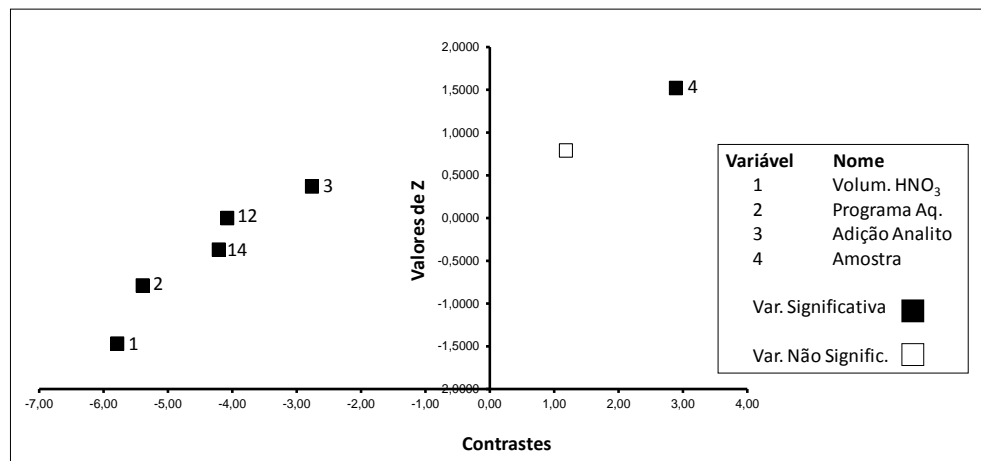


FIGURA 3.5 – Gráfico de distribuição normal dos efeitos para a resposta acidez do digerido.

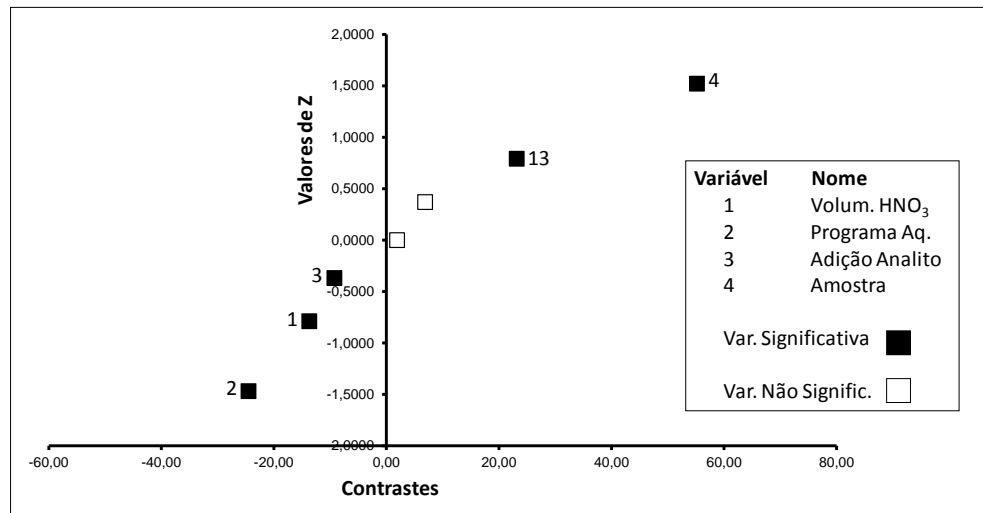


FIGURA 4.5 – Gráfico de distribuição normal dos efeitos para a resposta sólidos remanescentes no digerido.

Segundo os gráficos de distribuição normal dos efeitos para a resposta acidez do digerido, as variáveis e as interações significativas foram, por ordem de importância: volume de HNO₃, programa de aquecimento, a interação entre o volume de HNO₃ e o tipo de amostra, a interação entre o volume de HNO₃ e o programa de aquecimento, tipo de amostra e adição de analitos. A variável de maior importância para esta resposta é o volume de HNO₃. Sendo que nos níveis maiores, alto volume de HNO₃ concentrado, é possível uma redução significativa dos índices de acidez do digerido (ver Figura 3.5).

Para a resposta presença de sólidos remanescentes no digerido, as variáveis e as interações significativas foram: tipo de amostra, programa de aquecimento, a interação entre o volume de HNO₃ e a adição de analitos.

A análise de presença de sólidos remanescentes no digerido (Figura 4.5) mostra a eficiência do programa de decomposição. Sendo assim, o tipo de amostra, e conseqüentemente a sua área superficial, tem influência significativa neste processo. Menores porcentagens de sólidos foram encontradas nos experimentos que continham a amostra com uma menor granulometria (Pigmento). Outra variável importante foi o programa de aquecimento, pois com maiores temperaturas, nível (+1), foi possível notar uma redução significativa das porcentagens de sólidos remanescentes nos digeridos.

Conforme a Tabela 12.5 as recuperações dos analitos Pb e Cr foram satisfatórias, levando em consideração as concentrações adicionadas antes do

processo de digestão (2,00 mg/L). Portanto, para os parâmetros estudados neste planejamento fatorial não foram observadas perdas significativas de analitos, sendo possível utilizar o programa de aquecimento em seu maior nível (maiores temperaturas) e conseqüentemente obtendo melhores resultados na decomposição das amostras.

TABELA 12.5 – Recuperações dos analitos no planejamento de triagem (n=2).

Elemento	Menor Recuperação (%)	Maior Recuperação (%)
Pb	95,3 ± 1,1	108 ± 1
Cr	86,1 ± 1,0	122 ± 1

5.2. - Planejamento 1

5.2.1.- Recuperação de analitos adicionados ao sistema.

As recuperações dos analitos adicionados são mostradas na Tabela 13.5 e mostram que para os analitos Pb, Cr e Ba as recuperações variam entre 82 e 130 %, mostrando que, para estes elementos, não foi observado perdas significativas no processo de digestão. Contudo para os analitos Cd e Hg, foi observado que as maiores recuperações são 88% e 85%, respectivamente, mostrando que o processo de digestão em conjunto com o modelo de tubo MarsXpress não é eficiente para a determinação destes elementos.

TABELA 13.5 – Recuperações dos analitos no Planejamento 1.

Elemento	Menor Recuperação	Maior Recuperação
Pb	82%	94%
Cd	77%	88%
Cr	83%	100%
Ba	97%	130%
Hg	74%	85%

5.2.2.– Análise por componentes principais

A análise por componentes principais (PCA) foi utilizada como ferramenta para verificar a presença de padrões de agrupamentos (similaridades) entre as amostras. Os dados que foram utilizados na PCA estão na Tabela 14.5 e foram autoescalados com o propósito de tornar as variáveis adimensionais e de permitir que as mesmas possam exercer influências equitativas nos resultados da análise.

TABELA 14.5 – Dados utilizados na PCA do Planejamento 1

Classif.	Amostra	Sólidos (%)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Classif.	Amostra	Sólidos (%)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Hg (mg/kg)
1	Amostra Problema	96,2	9,38	0,00	2,09	0,42	0,01	21	Pigmentos	1,82	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00
2	Amostra Problema	81,5	2,31	0,00	0,59	0,07	0,00	22	Pigmentos	16,5	1,85	0,33	1,98	2,10	0,83
3	Borracha	79,9	0,15	0,00	0,05	0,07	0,02	23	Pigmentos	4,45	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00
4	Borracha	4,31	0,20	0,00	0,05	0,07	0,00	24	Pigmentos	14,9	1,70	0,31	1,67	1,95	0,77
5	Borracha	25,9	1,87	0,33	1,93	2,24	0,74	25	Polímero	99,2	0,00	0,00	0,02	5,75	0,00
6	Borracha	1,83	0,21	0,00	0,06	0,08	0,00	26	Polímero	76,2	1,83	0,32	1,96	2,60	0,82
7	Borracha	3,07	1,71	0,30	1,76	2,01	0,75	27	Polímero	98,2	0,00	0,00	0,02	0,53	0,00
8	Borracha	1,01	1,85	0,33	1,89	2,15	0,81	28	Polímero	88,6	1,72	0,31	1,88	37,58	0,78
9	Branco	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	29	Tecido	1,03	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01
10	Branco	0,00	1,88	0,32	2,00	2,11	0,83	30	Tecido	21,7	1,88	0,34	2,01	2,15	0,85
11	Branco	0,00	1,85	0,33	1,95	2,07	0,82	31	Tecido	40,5	1,83	0,33	1,97	2,10	0,82
12	Branco	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	32	Tecido	2,66	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00
13	Caulim	93,4	0,09	0,00	0,04	0,15	0,00	33	Tecido	26,3	1,78	0,32	1,91	2,04	0,81
14	Caulim	96,0	1,79	0,31	1,83	2,11	0,78	34	Tinta Acrílica	3,43	0,00	0,00	0,02	0,01	0,03
15	Caulim	75,0	1,77	0,31	1,84	2,10	0,77	35	Tinta Acrílica	5,23	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01
16	Caulim	94,4	1,82	0,29	1,90	2,12	0,79	36	Tinta Acrílica	14,0	1,87	0,33	2,01	2,16	0,84
17	Massa de Modelar	11,7	0,00	0,00	0,02	0,15	0,00	37	Tinta Acrílica	19,7	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00
18	Massa de Modelar	2,03	0,00	0,00	0,02	0,14	0,00	38	Tinta Acrílica	28,2	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00
19	Papel	1,79	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00	39	Tinta Acrílica	0,95	1,76	0,32	1,91	2,02	0,80
20	Papel	16,3	1,63	0,31	1,83	2,03	0,79	40	Tinta Acrílica	4,07	1,77	0,35	1,92	2,03	0,82

A Figura 5.5 mostra o gráfico com os valores de porcentagem de variância explicada ao longo das componentes principais. Desta forma, utilizamos 3 componentes principais nesta análise, sendo possível modelar 92,4% da variância da matriz dos dados. Gráficos de dispersão (Figuras 6.5) foram utilizados para visualizar os scores e loadings da primeira componente principal (PC1) em função da segunda componente principal (PC2).

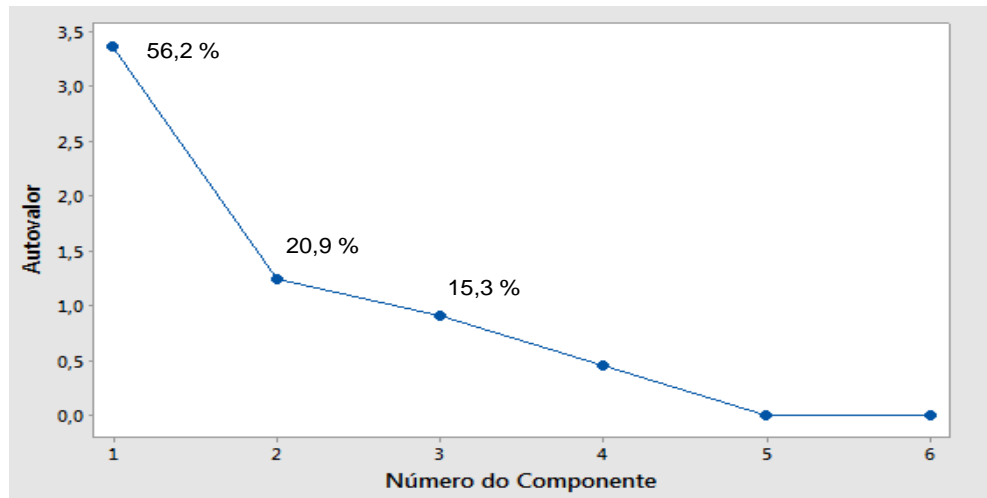


FIGURA 5.5 – Gráfico com as variâncias explicadas ao longo das componentes principais.

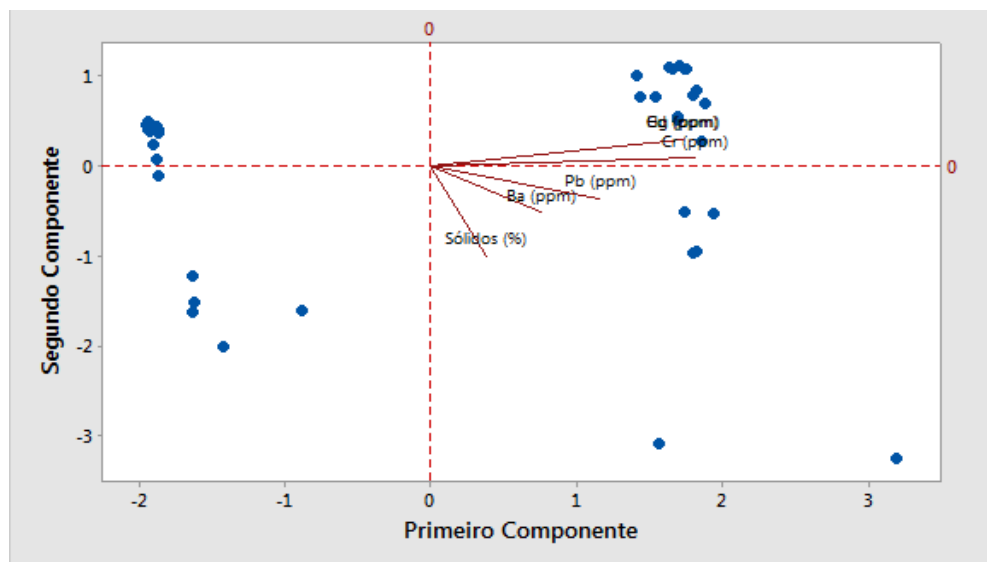


FIGURA 6.5 – Gráfico com os scores e loadings da PC1 em função da PC2.

Analisando os gráficos, podemos observar que no eixo da PC1, os scores negativos são as amostras com baixas concentrações dos elementos Pb, Cd, Cr Ba e Hg e com baixa porcentagem de sólidos remanescentes. Sendo o agrupamento dos scores positivos da PC1, as amostras com altas concentrações dos elementos estudados e com alta porcentagem de sólidos remanescentes.

No eixo da PC2, a amostras com scores negativos apresentam alta porcentagem de sólidos remanescentes. Portanto, o agrupamento com scores positivos no eixo da PC1 e scores negativos no eixo da PC2 possui as amostras com informações relevantes para o desenvolvimento de um novo planejamento de experimentos.

As amostras selecionadas de acordo com a análise dos componentes principais foram: Borracha, Polímero, Caulim e Amostra problema.

O estudo da variável digestão sequencial demonstrou que, operacionalmente este procedimento não é eficiente para o modelo de frasco digestor utilizado neste trabalho. A retirada dos sólidos remanescentes, do primeiro processo de digestão é dificultada pela geometria do tubo, inserindo erros no sistema. Sendo assim, este processo foi considerado inviável.

5.3. - Planejamento 2

5.3.1.– Recuperação de analitos adicionados ao sistema

As recuperações dos analitos adicionados no Planejamento 2 foram calculadas de forma que somente os analitos adicionados, 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 simultaneamente identificar as condições experimentais ideais para todas as variáveis testadas em um planejamento. Por conveniência, 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: para recuperações de analitos entre 80% e 120% a $d_i = 1$ e para recuperações abaixo de 50% ou acima de 150% a $d_i = 0$.

A equação 1.5 mostra a d_i utilizada quando os valores de recuperação estão entre 50% e 80%, sendo que y = a resposta do experimento, $L = 50\%$ e $T = 80\%$.

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

EQUAÇÃO 1.5

Quando os valores de recuperação estão entre 120% e 150%, foi utilizada a equação 2.5, sendo que y = resposta do experimento, $U = 150\%$ e $T = 120\%$.

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

EQUAÇÃO 2.5

O expoente t nas equações 1.5 e 2.5 representa o peso de cada resposta, ou seja, a importância dada a recuperação de cada analito adicionado.

Os valores de t adotados para cada analito estão listados abaixo e tiveram como base a frequência de ocorrência do elemento nos materiais analisados e o grau de restrição dos mesmos adotado pela diretiva 2009/48/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. Sendo assim, $Pb = 3$, $Cd = 3$, $Cr = 3$, $Ba = 1$ e $Hg = 3$.

Com os resultados das desejabilidades para cada recuperação, foi calculado a desejabilidade global (D) para cada experimento do Planejamento 2, sendo que D é a média geométrica das desejabilidades individuais, conforme mostra a equação 3.5.

$$D = \sqrt[m]{d_1 \times d_2 \times \dots \times d_m}$$

EQUAÇÃO 3.5

As recuperações, as desejabilidades e a desejabilidade global são mostradas na Tabela 15.5.

TABELA 15.5 – Recuperações, desejabilidades (di) e desejabilidade global (D) do Planejamento 2.

Exp.	Amostra	Recuperações (%)					Desejabilidades (di)					D
		Pb	Cd	Cr	Ba	Hg	Pb	Cd	Cr	Ba	Hg	
3	Branco	95,85	73,06	99,93	94,96	92,73	1,00	0,45	1,00	1,00	1,00	0,85
	Caulim	96,59	75,10	99,72	94,91	95,71	1,00	0,59	1,00	1,00	1,00	0,90
	Amostra Problema	87,90	73,80	96,95	91,87	92,96	1,00	0,50	1,00	1,00	1,00	0,87
	Borracha	177,20	70,50	94,99	94,94	93,34	0,00	0,32	1,00	1,00	1,00	0,00
	Polímero	96,24	74,16	100,38	94,22	97,17	1,00	0,52	1,00	1,00	1,00	0,88
4	Branco	96,11	72,26	98,95	95,34	97,57	1,00	0,41	1,00	1,00	1,00	0,84
	Caulim	91,29	74,00	98,71	90,51	96,93	1,00	0,51	1,00	1,00	1,00	0,87
	Amostra Problema	86,15	68,66	96,70	91,32	96,20	1,00	0,24	1,00	1,00	1,00	0,75
	Borracha	90,54	68,82	95,89	91,63	93,56	1,00	0,25	1,00	1,00	1,00	0,76
	Polímero	96,15	87,16	100,15	93,48	97,57	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
7	Branco	94,85	75,14	103,76	98,95	95,98	1,00	0,59	1,00	1,00	1,00	0,90
	Caulim	93,74	81,12	101,63	92,61	96,29	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Amostra Problema	247,50	66,76	132,00	105,27	98,25	0,00	0,17	0,22	1,00	1,00	0,00
	Borracha	88,74	82,60	96,84	99,60	93,98	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Polímero	90,95	74,66	103,28	-472,50	96,99	1,00	0,56	1,00	0,00	1,00	0,00
8	Branco	96,33	73,06	102,83	93,21	98,40	1,00	0,45	1,00	1,00	1,00	0,85
	Caulim	98,08	76,06	105,05	99,16	97,33	1,00	0,66	1,00	1,00	1,00	0,92
	Amostra Problema	157,20	74,28	118,96	100,78	102,19	0,00	0,53	1,00	1,00	1,00	0,00
	Borracha	83,81	67,64	99,68	93,25	98,73	1,00	0,20	1,00	1,00	1,00	0,73
	Polímero	-2,10	72,48	107,82	-173,65	101,01	0,00	0,42	1,00	0,00	1,00	0,00

Continuação da TABELA 15.5 – Recuperações, desejabildades (di) e desejabildade global (D) do Planejamento 2

Exp.	Amostra	Recuperações (%)					Desejabildades (di)					D
		Pb	Cd	Cr	Ba	Hg	Pb	Cd	Cr	Ba	Hg	
3	Branco	91,30	70,82	94,46	81,95	89,35	1,00	0,33	1,00	1,00	1,00	0,80
	Caulim	93,11	69,38	94,32	84,14	91,31	1,00	0,27	1,00	1,00	1,00	0,77
	Amostra Problema	64,40	68,62	88,53	79,63	89,03	0,11	0,24	1,00	0,99	1,00	0,48
	Borracha	87,19	69,58	89,47	81,21	88,62	1,00	0,28	1,00	1,00	1,00	0,77
	Polímero	92,04	82,88	94,26	81,07	91,34	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
4	Branco	92,80	70,64	95,40	81,41	94,06	1,00	0,33	1,00	1,00	1,00	0,80
	Caulim	91,75	80,80	93,29	81,31	91,59	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	Amostra Problema	79,15	75,22	89,55	81,60	93,07	0,92	0,59	1,00	1,00	1,00	0,89
	Borracha	82,60	67,12	89,12	80,59	90,73	1,00	0,19	1,00	1,00	1,00	0,71
	Polímero	91,77	75,52	94,39	79,09	93,52	1,00	0,62	1,00	0,97	1,00	0,90
7	Branco	87,16	64,74	91,40	77,79	83,55	1,00	0,12	1,00	0,93	1,00	0,64
	Caulim	88,49	71,16	92,25	78,51	87,03	1,00	0,35	1,00	0,95	1,00	0,80
	Amostra Problema	118,45	70,72	94,10	79,25	87,36	1,00	0,33	1,00	0,97	1,00	0,80
	Borracha	81,26	64,70	86,69	83,15	86,81	1,00	0,12	1,00	1,00	1,00	0,65
	Polímero	91,05	74,62	92,49	-559,00	89,56	1,00	0,55	1,00	0,00	1,00	0,00
8	Branco	87,98	64,14	90,08	78,05	86,55	1,00	0,10	1,00	0,94	1,00	0,63
	Caulim	87,82	68,26	91,37	78,34	87,29	1,00	0,23	1,00	0,94	1,00	0,73
	Amostra Problema	-38,95	67,40	60,90	75,85	87,29	0,00	0,20	0,05	0,86	1,00	0,00
	Borracha	82,46	65,60	89,65	75,56	87,05	1,00	0,14	1,00	0,85	1,00	0,65
	Polímero	89,25	69,12	93,18	74,20	88,52	1,00	0,26	1,00	0,81	1,00	0,73

Com os dados da desejabilidade global foram calculados os efeitos dos experimentos com adição de analitos, individualmente para cada tipo de amostra. 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 .

As Figuras de 7.5 até 10.5 mostram os gráficos de contorno para cada tipo de amostra testada no Planejamento 2.

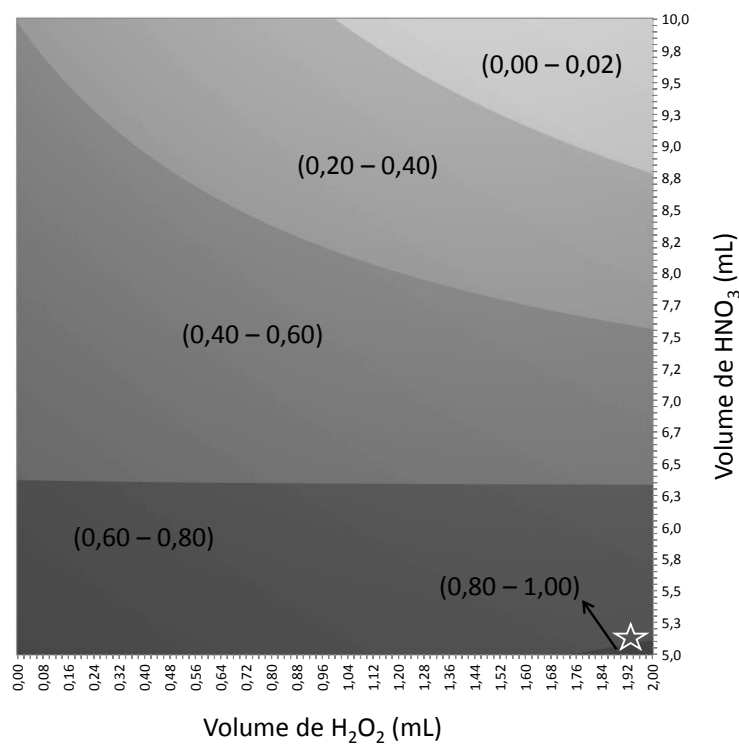


FIGURA 7.5 – Gráfico de contorno para a resposta D em função do volume de HNO_3 e Adição de H_2O_2 (Amostra Problema).

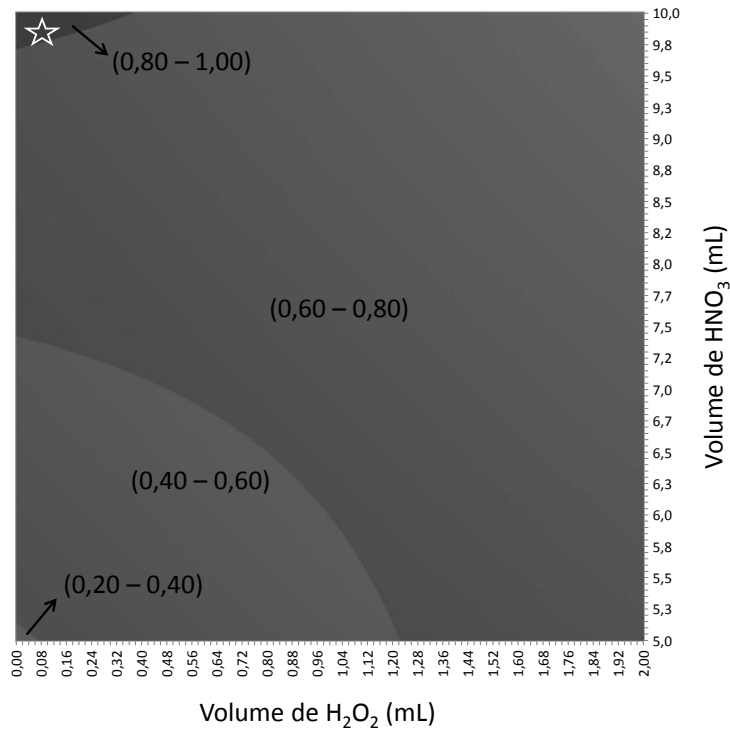


FIGURA 8.5 – Gráfico de contorno para a resposta D em função do volume de HNO₃ e Adição de H₂O₂ (Borraça)

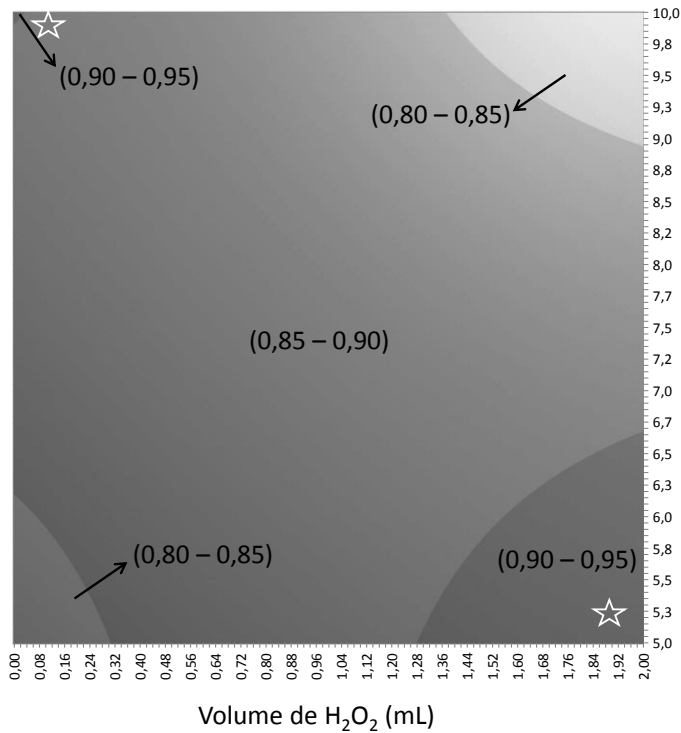


FIGURA 9.5 – Gráfico de contorno para a resposta D em função do volume de HNO₃ e Adição de H₂O₂ (Caulim)

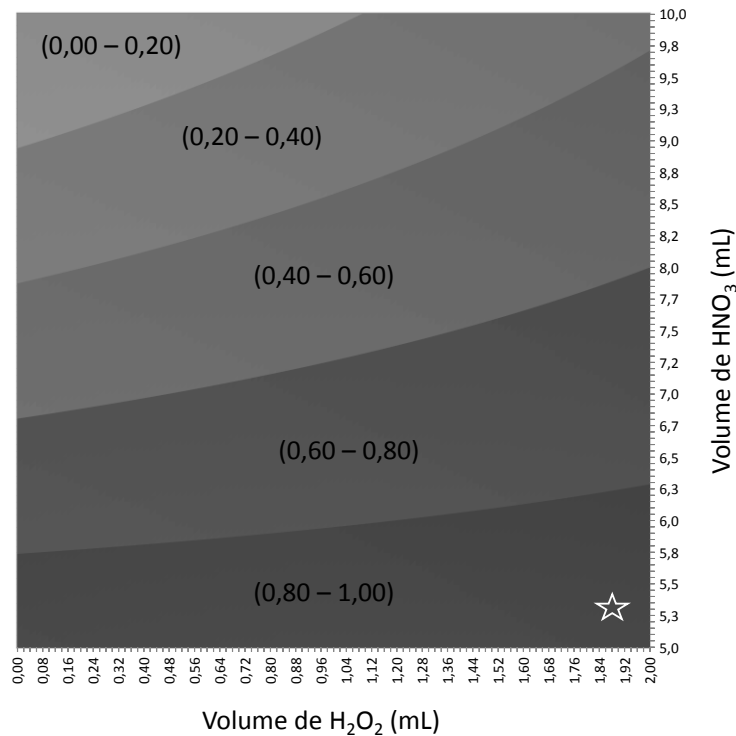


FIGURA 10.5 – Gráfico de contorno para a resposta D em função do volume de HNO₃ e Adição de H₂O₂ (Polímero)

Conforme pode-se observar nos gráficos de contorno, em relação à recuperação de analitos, para a Amostra Problema e o Polímero os melhores valores de D foram obtidas quando há adição de H₂O₂ (+1) e baixo volume de HNO₃ (-1); para a Borracha as melhores condições foram observadas quando não há adição de H₂O₂ (-1) e alto volume de HNO₃ (+1). Para o Caulim as melhores condições foram obtidas quando há adição de H₂O₂ (+1) e baixo volume de HNO₃ (-1), no entanto, uma pequena região do gráfico de contorno mostra que é possível também obter bons resultados quando não há adição de H₂O₂ (-1) e alto volume de HNO₃ (+1).

Observa-se que o tipo de amostra tem influência significativa no desempenho do método de digestão, não sendo possível criar um método unificado para as amostras em estudo.

5.3.2. Comparação das recuperações entre os frascos digestores MarsXpress e XP1500.

Com os dados do Planejamento 2, foi realizado um estudo comparativo entre os modelos de frascos digestores disponíveis no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da A.W. Faber-Castell S.A. O intuito da comparação era testar a qualidade e eficiência do modelo de frasco proposto pelo presente trabalho (MarsXpress – média pressão), com relação à capacidade de digerir totalmente as amostras testadas e verificar se não houve perdas significativas dos analitos de interesse durante o processo de digestão.

Para isso, as amostras utilizadas no Planejamento 2 foram digeridas no frascos XP1500 (alta pressão), sendo o processo realizado em duplicata e os analitos de interesse verificados pelo mesmo método descrito no item 4.1 da sessão procedimentos e materiais. Com os frascos XP1500 é possível acomodar apenas 12 amostras na cavidade do forno de micro-ondas, o que reflete em uma reduzida frequência de amostragem. Os resultados da análise dos digeridos no frasco de alta pressão estão listados na Tabela 16.5 e foram utilizados como referência para medir a eficiência e a qualidade do processo proposto com os de média pressão, levando em consideração que as amostras do frasco de alta pressão foram totalmente digeridas, ou seja, não foi verificado a presença de sólidos remanescentes no digerido.

TABELA 16.5 – Resultados das análises das amostras do Planejamento 2, digeridas no frasco XP1500 (alta pressão).

Amostra	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Hg (mg/kg)
Amostra Problema	5797 ± 33	0,03 ± 0,01	1267 ± 16	282 ± 19	1,5 ± 0,5
Borracha	25,5 ± 1,2	0,10 ± 0,01	8,0 ± 0,2	12,5 ± 0,4	1,7 ± 0,2
Caulim	25,6 ± 3,2	< LOQ	8,9 ± 1,6	32,0 ± 14,1	1,7 ± 0,5
Polímero	6,6 ± 0,5	1,4 ± 0,2	4,8 ± 0,4	5588 ± 770	1,9 ± 0,2

Os dados da Tabela 16.5 foram comparados com os experimentos 1, 2, 5 e 6, da matriz do Planejamento 2 (Tabela 11.4) de modo que somente a amostra pudesse fornecer informações à respeito dos analitos de interesse.

Foi possível calcular a porcentagem de recuperação dos analitos em estudo e a função de desejabilidade de Derringer, com os mesmos critérios descritos no item 5.3.1, foi utilizada com o intuito de visualizarmos o experimento que possui os melhores parâmetros para o sistema proposto em função das recuperações dos analitos testados.

A Tabela 17.5, mostra a porcentagem de recuperação dos analitos nas amostras digeridas com o frasco MarsXpress, em comparação com os dados da Tabela 16.5, as desejabilidades para cada recuperação e a desejabilidade global de cada experimento.

TABELA 17.5 – Recuperações, desejabilidades (di) e desejabilidade global (D) da comparação entre os frascos MarsXpress e XP1500.

Exper.	Amostra	Recuperações (%)					Desejabilidades (di)					D
		Pb	Cd	Cr	Ba	Hg	Pb	Cd	Cr	Ba	Hg	
1	Caulim	87	100	41	77	141	1,00	1,00	0,00	0,89	0,00	0,00
	Amostra Problema	6	0	7	5	141	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
	Borracha	49	0	40	74	68	0,00	0,00	0,00	0,80	0,21	0,00
	Polímero	0	0	30	0	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	Caulim	82	100	51	91	0	1,00	1,00	0,00	1,00	0,00	0,00
	Amostra Problema	9	0	10	7	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Borracha	15	0	28	55	0	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00
	Polímero	0	0	28	1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	Caulim	78	100	57	83	0	0,83	1,00	0,01	1,00	0,00	0,00
	Amostra Problema	45	0	47	40	36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Borracha	141	0	132	149	0	0,03	0,00	0,20	0,04	0,00	0,00
	Polímero	0	3	74	74	0	0,00	0,00	0,50	0,80	0,00	0,00
6	Caulim	85	100	53	68	0	1,00	1,00	0,00	0,60	0,00	0,00
	Amostra Problema	10	0	12	7	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Borracha	132	0	128	139	0	0,21	0,00	0,38	0,38	0,00	0,00
	Polímero	5422	0	75	24	0	0,00	0,00	0,55	0,00	0,00	0,00

Continuação da TABELA 17.5 – Recuperações, desejabilidades (di) e desejabilidade global (D) da comparação entre os frascos MarsXpress e XP1500.

Exper.	Amostra	Recuperações (%)					Desejabilidades (di)					D
		Pb	Cd	Cr	Ba	Hg	Pb	Cd	Cr	Ba	Hg	
1	Caulim	81	100	51	82	159	1,00	1,00	0,00	1,00	0,00	0,00
	Amostra Problema	7	137	7	6	212	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00
	Borracha	25	18	32	72	112	0,00	0,00	0,00	0,74	1,00	0,00
	Polímero	4	1	33	0	82	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00
2	Caulim	82	100	51	83	24	1,00	1,00	0,00	1,00	0,00	0,00
	Amostra Problema	7	132	7	6	46	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00
	Borracha	96	75	65	111	49	1,00	0,58	0,13	1,00	0,00	0,00
	Polímero	11	3	34	1	51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	Caulim	87	100	54	72	98	1,00	1,00	0,00	0,72	0,41	0,23
	Amostra Problema	20	136	23	19	130	0,00	0,10	0,00	0,00	0,31	0,00
	Borracha	116	157	112	123	75	1,00	0,00	1,00	0,89	0,55	0,00
	Polímero	17	16	80	80	69	0,00	0,00	1,00	0,99	0,26	0,00
6	Caulim	89	100	59	74	15	1,00	1,00	0,03	0,81	0,00	0,00
	Amostra Problema	22	100	23	17	36	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Borracha	85	128	88	106	31	1,00	0,37	1,00	1,00	0,00	0,00
	Polímero	14	3	63	3	24	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00

Podemos observar na Tabela 17.5, que as desejabilidades globais dos experimentos não foram satisfatórias para a recuperação dos analitos nas amostras testadas, mostrando que o sistema com o frasco MarsXpress não é indicado para substituir na íntegra o sistema com os frascos XP1500, devendo ser utilizado com cautela como o único método de determinação para os analitos estudados nesta dissertação de mestrado profissional. No entanto, observamos que, para as amostras testadas, é possível realizar determinações acima do limite de detecção do equipamento ICP-OES, ou seja, o frasco MarsXpress pode ser utilizado como instrumento de triagem em lotes de amostras considerados grandes, ou ainda em amostras desconhecidas.

5.3.3. Proposta de utilização do frasco MarsXpress como um sistema de triagem em consideração a diretiva 2009/48/CE.

No caso dos fabricantes de materiais escolares, os limites das normas ou diretivas que regulamentam o setor devem ser levados em consideração ao respeito da utilização do frasco MarsXpress como sistema de digestão total de amostras.

Como um estudo de caso, foi utilizado o elemento Pb, e a Tabela 18.5 mostra os valores deste elemento em mg/kg, determinados nas amostras do Planejamento 2, utilizando os frascos MarsXpress e XP1500 e comparados com o limite de aprovação para a diretiva 2009/48/CE, a qual regulamenta os materiais escolares comercializados nos países membros da União Europeia. Os valores de determinação com o frasco MarsXpress, foram os obtidos no experimento 5 do Planejamento 2, o qual foi utilizado por conter os parâmetros experimentais semelhantes aos utilizados na digestão utilizando o frasco XP1500.

TABELA 18.5 – Determinação do elemento Pb em mg/kg, utilizando os frascos MarsXpress e XP1500 e comparado com o limite de aprovação da diretiva 2009/48/EC

Amostra	MarsXpress	Diretiva 2009/48/CE	XP1500	Diretiva 2009/48/CE
Amostra Problema	1889 ± 999	Reprovado	5797 ± 33	Reprovado
Caulim	21,2 ± 1,7	Reprovado	25,6 ± 3,2	Reprovado
Borracha	32,7 ± 4,5	Reprovado	25,5 ± 1,2	Reprovado
Polímero	1,1 ± 0,8	Aprovado	6,6 ± 0,5	Aprovado

Segundo a diretiva 2009/48/EC, a concentração máxima permitida do elemento Pb em materiais escolares deve ser de 13,5 mg/kg, portanto para as amostras testadas e os parâmetros experimentais utilizados, podemos observar que a utilização do frasco MarsXpress não levaria o analista à aprovação de amostras com quantidades 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 do Pb, se valores abaixo de 13,5 mg/kg e acima de 10µg/kg (LOQ do ICP OES, modelo iCAP 6300 da Thermo) forem encontrados, é recomendado que o analista refaça a análise utilizando o frasco XP1500.

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 mais eficiente, diminuindo a possibilidade de acidentes; maior frequência analítica, sendo que é possível com o modelo MarsXpress digerir até 40 amostras em uma mesma batelada e no modelo XP1500 é possível digerir 12 amostras na mesma batelada; menor complexidade de operação, pois a montagem do sistema MarsXpress é relativamente mais simples devido à menor quantidade de peças e não são utilizados sensores de temperatura e pressão.

6. CONCLUSÕES

O advento da radiação micro-ondas associado à química analítica, levou os fabricantes de equipamentos a desenvolverem sistemas para abertura de amostras sólidas com eficiência, no entanto 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 (DOE, PCA e a função de desejabilidade de Derringer), podemos obter informações importantes do sistema de digestão de amostras sólidas do laboratório de pesquisa e desenvolvimento da A.W. Faber-Castell S.A., utilizando relativamente poucos experimentos.

Com a utilização da função de desejabilidade de Derringer para obter a desejabilidade global dos experimentos do Planejamento 2, foi possível preparar 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. Assim, não é possível devido à complexidade das amostras disponíveis a criação de um único modelo, utilizando os frascos reacionais MarsXpress (CEM, Estados Unidos da América).

No entanto, com os dados obtidos no Planejamento 2, foi possível a criação de 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 (CEM, Estados Unidos da América).

As recuperações de Cd adicionado ao sistema no Planejamento 1 apresentaram valores entre 77% e 88% e as de Hg adicionado ao sistema, entre 74% e 85%, no mesmo planejamento. No Planejamento 2, as recuperações de Cd adicionado ao sistema, apresentaram valores entre 64% e 87% e as recuperações de Hg adicionado ao sistema, entre 83% e 102%.

Nota-se uma melhora nas recuperações de Hg adicionado ao sistema no Planejamento 2, no entanto, concluí-se que o modelo de frasco MarsXpress (CEM, Estados Unidos da América), não é apropriado para a determinação de Cd e Hg nas condições testadas nos Planejamentos 1 e 2, levando em consideração as quantidades dos analitos adicionadas no sistema, que tiveram como base a diretiva 2009/48/EC.

O sistema de frascos MarsXpress (CEM, Estados Unidos da América), 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 alto. Um estudo de caso com o elemento Pb, mostrou que é possível a triagem deste elemento nas amostras estudadas no Planejamento 2.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos futuros poderão contribuir para melhorar o sistema de preparação de amostras sólidas da empresa A.W. Faber-Castell S.A. Brasil, levando em consideração a complexidade do elenco de amostras desta empresa.

Novos estudos de casos poderão ser realizados com os elementos Cr e Ba, com o objetivo de avaliar a possibilidade da utilização dos frascos MarsXpress como um sistema de triagem para estes elementos, em consideração a diretiva 2009/48/EC da União Europeia, em amostras desconhecidas ou em lotes com grande quantidade de amostras.

Outras amostras analisadas pelo laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa, e que não foram testadas no presente trabalho, poderão ser avaliadas de forma semelhante ao que foi realizado na sessão 4.7.3 desta dissertação de mestrado profissional, com o objetivo de conhecer o comportamento físico-químico destas amostras quando digeridas no tubo MarsXpress. Sendo que, em trabalhos futuros os autores poderão testar a adição e a recuperação de outros analitos que são controlados pela diretiva 2009/48/EC, como por exemplo: As, Sb, Co, Ni e B.

Novas pesquisas poderão sugerir métodos de digestão específicos para um tipo ou um conjunto de amostras sólidas com o objetivo de otimizar o processo de digestão e melhorar a qualidade do mesmo. Utilizando as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC, *Differential scanning calorimetry*) e termogravimetria (TG, *Thermogravimetry*), com o objetivo de caracterizar as amostras, os autores poderão correlacionar o tipo de material da amostra a ser digerida com um método de digestão específico. Parte dos resultados desta dissertação de mestrado profissional foi publicada na revista Química Nova, volume 38, número 6, páginas 807-812.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Zini, J; Ferreira, J. C; Carvalho, F. M. S.; Bustillos, J. O. W. V.; Scapin, M. A.; Salvador, V. L. R. & Abrão, A."Estudos de metais e substâncias tóxicas em brinquedos". Quim. Nova, 32 (4): 833-838, 2009.
 2. Diretiva 2009/48/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Européia, relativa à segurança dos brinquedos.
 3. CPSC-CH-E1001-08 – Standard Operating Procedure for Determining Total Lead (Pb) in Children's Metal Products (Including Children's Metal Jewelry), Consumer Product Safety Commission, Directorate for Laboratory Sciences, Division of Chemistry, United States of America, December 4, 2008
 4. Rosini, F.; Nascentes, C. C.; Nóbrega, J. A."Experimentos didáticos envolvendo radiação micro-ondas". Quim. Nova, 27: 1012-1015, 2004.
 5. Nóbrega, J. A; Trevizan, L. C; Araújo, G. C. L; Nogueira, A. R. A. "Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation". Spectrochim. Acta, Part B 57: 1855-1876, 2002
 6. Zischka, M.; Kettisch, P.; Knapp, A. S. G."Closed vessel microwave-assisted wet digestion with simultaneous control of pressure and temperature in all vessels". Fresenius' J. Anal. Chem. 361: 90-95, 1998
 7. 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. "Box-behken design: an alternative for the optimization of analytical methods", Anal. Chim. Acta 597: 179-186, 2007
 8. Tarley, C. R. T; Silveira, G.; dos Santos, W. N. L; Matos, G. D.; da Silva, E. G. P; Bezerra, M. A.; Miró, M.; Ferreira, S. L. C. "Chemometric tools in electroanalytical chemistry: methods for optimization based on factorial design and response surface methodology". Microchem. J. 92: 58-67, 2009
 9. Mello, P. A.; Pereira, J. S. F.; Mesko, M. F.; Barin, J. S.; Flores, E. M. M."Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil—A review", Anal. Chim. Acta 746: 15-36, 2012
 10. Krug, F. J. Métodos de Preparo de Amostras, Fundamentos Sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar, Piracicaba, 2010.
 11. Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. "25 anos de quimiometria no Brasil. Quim. Nova 29: 1401-1406, 2006.
 12. Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C. "Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos", Quim. Nova 29: 338-350, 2006
 13. Barros Neto, B; Scarminio, I. S; Bruns, R. E. Como Fazer Experimentos, Porto Alegre, Editora Bookmam, 2010.
-

14. Bressani, F. A.; Silva, H. O.; Nóbrega, J. A.; Costa, L. M.; Nogueira, A. R. A. "Digestão de óleo lubrificante encapsulado em forno de micro-ondas com radiação focalizada por adição de amostra ao reagente pré-aquecido". *Quim. Nova* 29: 1210-1214, 2006
 15. Soyak, M.; Tuzen, M.; Souza, A. S.; Korn, M. G. A.; Ferreira, S. L. C. "Optimization of microwave assisted digestion procedure for the determination of zinc, copper and nickel in tea samples employing flame atomic absorption spectrometry", *J. Hazard. Mater.* 149: 264-268, 2007
 16. Rojas, F. S.; Ojeda, C. B.; Pavón, J. M. C.; "Experimental design in the optimization of a microwave acid digestion procedure for the determination of metals in biomorphic ceramic samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic absorption spectrometry", *Microchem. J.* 94: 7-13, 2010
 17. 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 químicos tóxicos em material escolar por fluorescência de raios X", *Quim. Nova* 6: 874-879, 2013.
 18. Kumar, A.; Pastore, P. "Lead and cadmium in soft plastic toys", *Curr. Sci.* 6: 818-822, 2007.
 19. Candiotti, L. V.; de Zan, M. M.; Cámara, M. S.; Goicoechea, H. C. "Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development". *Talanta* 124: 123-138, 2014
-