

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação

**CASCA DE ARROZ E SUAS CINZAS -
CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR POR MIP OES
APÓS DECOMPOSIÇÃO ÁCIDA COM SISTEMA
DE REFLUXO**

Emanoelli Restane Lopes

Março de 2017

Emanoelli Restane Lopes

**Casca de arroz e suas cinzas - caracterização
elementar por MIP OES após decomposição
ácida com sistema de refluxo**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal de Pelotas, como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre em Química
(ênfase em Química Analítica)

Orientador: Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriane Medeiros Nunes

Pelotas, Março de 2017.

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de mestrado intitulada **“Casca de arroz e suas cinzas - caracterização elementar por MIP OES após decomposição ácida com sistema de refluxo”**, de autoria de Emanoelli Restane Lopes.

Banca examinadora:

.....
Prof^a. Dr^a. Adriane Medeiros Nunes (Co-orientadora - UFPel)

.....
Prof^a. Dr^a. Daiane Dias (FURG)

.....
Prof^a. Dr^a. Márcia Arocha Gularde (UFPel)

*“A verdadeira viagem de descobrimento
não consiste em procurar novas
paisagens, mas em ter novos olhos.”*

Marcel Proust

*Dedico esse trabalho aos meus pais Marcos
Cesar da Rocha Lopes e Marinês Restane
Lopes, meu namorado Bernardo Borges,
meu irmão Cristiam, meus sobrinhos Julia,
Juan e Cauã.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, a Deus por nunca me desamparar e por todas as bênçãos na minha vida.

Agradeço aos meus pais Marcos e Marinês, por nunca medirem esforços pra realizar os meus sonhos e por todo o amor e a dedicação incondicional que sempre tiveram comigo.

Ao meu namorado, Bernardo, por todo amor, carinho, dedicação, apoio incondicional e por nunca me deixar desistir dos meus objetivos mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao meu irmão, pelo amor e apoio que sempre dedicou a mim. Aos meus sobrinhos, por me transformarem em uma pessoa melhor e me mostrarem o que significa amar incondicionalmente.

A minha grande família, pelo amor, incentivo e apoio que sempre me deram. Obrigada por dividirem comigo todos os momentos de alegria e serem meu porto seguro nos momentos difíceis.

A todos os professores que fizeram parte da minha vida, por generosamente compartilharem comigo o seu conhecimento e assim contribuírem para a minha formação acadêmica e pessoal.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, pelo acolhimento e por possibilitar o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro, obrigada pelas sugestões e orientação no desenvolvimento deste trabalho, e pelas inúmeras contribuições para meu crescimento profissional. E obrigada também por disponibilizar as condições necessárias para a realização deste trabalho.

A minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Adriane Medeiros Nunes, muito obrigada por toda a preocupação, empenho, dedicação e amizade. Obrigada pela paciência e por todos os ensinamentos, não só acadêmicos, mas também

pessoais. Obrigada por estar sempre disponível, sempre pronta pra me ajudar, por ser uma grande profissional e acima de tudo uma pessoa incrível.

Agradeço ao professor João Brandalise, por me ceder as amostras e pela parceria, atenção e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho

Agradeço as professoras Dr^a. Daiane Dias e Dr^a. Márcia Arocha Gularte, por aceitar o convite para compor a banca de defesa desta dissertação de mestrado e por todas as contribuições.

Aos meus colegas de laboratório: Eliézer, Camila Pereira, Alexander, Richard, Ana Clara, Daísa, Débora, Patrícia, Thaiane, Paulo, Tatiane e Sérgio, pela convivência e pela troca de conhecimentos.

Aos amigos que tive o prazer de conhecer e conviver: Camila Oliz, Aline, Janaína, Natiele, Ane, Marcelo, Leila, Meibel, Marília, Eliete, Jennifer e Caroline que além de colegas foram grandes amigos que eu quero sempre presentes na minha vida. Muito obrigada por todos os ensinamentos, por todas as risadas e momentos felizes que tive o prazer de dividir com vocês. Obrigada por me darem a certeza de nunca estar sozinha nessa jornada.

A Aline pelo apoio, carinho, amizade e grande contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

A Camila Oliz, pelo carinho e muitos ensinamentos passados a mim durante a minha iniciação científica, que foram essenciais na minha formação acadêmica, e principalmente por toda a amizade nesses anos de convívio.

E agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. Muito obrigada!

RESUMO

Título: Casca de arroz e suas cinzas - caracterização elementar por MIP OES após decomposição ácida com sistema de refluxo

Autora: Emanoelli Restane Lopes

Orientador: Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Adriane Medeiros Nunes

Existe uma crescente busca por produção de energia proveniente de fontes renováveis que causem menos impactos ambientais. Aliado a isto, a reutilização de subprodutos da agricultura que seriam descartados como resíduo tornam a produção de energia térmica, utilizando biomassa, como a principal alternativa para a geração de energia limpa. Nas indústrias de beneficiamento de arroz, a casca é o subproduto mais volumoso correspondendo a 20 % do peso do grão de arroz, apresentando também um alto poder calorífico, possibilitando o seu uso como biomassa. Além disso, existem outras diversas aplicações para a casca de arroz, bem como para as cinzas geradas na queima da casca, como por exemplo, são utilizadas como adsorventes, na fabricação de cerâmicas e de cimento e como adubo na agricultura, diminuindo consideravelmente o descarte desses resíduos no meio ambiente. Entretanto, se não houver um monitoramento adequado, o uso da casca e das cinzas de casca de arroz podem trazer malefícios a saúde humana, visto que há a possibilidade da presença de elementos tóxicos nestas matrizes, da mesma forma que é importante determinar os minerais presentes para uma utilização eficiente na agricultura. Considerando a complexidade de matrizes de casca e cinza de casca de arroz, as quais apresentam um alto teor orgânico, associado a componentes inorgânicos como silicatos e óxidos, a etapa de preparo das amostras para posterior análise apresenta-se como um grande desafio. Desta forma, neste trabalho objetivou-se o desenvolvimento e a validação de um método analítico focado principalmente na etapa de preparo das amostras, que seja rápido, simples e de baixo custo para a determinação de metais em amostras de casca de arroz e cinzas de casca de arroz por técnicas espectrométricas. Neste estudo o desenvolvimento do método de

preparo de amostras foi realizado via decomposição ácida em um sistema de refluxo. Para a otimização das melhores condições de trabalho, foi usado o programa Statistica 7.0, para efetuar um DCCR 2³ com 3 pontos centrais e 8 pontos axiais, cujas variáveis independentes foram porcentagem de ácido nítrico, em relação a quantidade de ácido sulfúrico em um volume final de 5 mL (% Ac), temperatura (T) e tempo de permanência no bloco digestor (t) e as variáveis dependentes foram os sinais analíticos obtidos para os analitos de interesse. A condição de preparo de amostras estabelecida foi 72 % de porcentagem de ácido nítrico, temperatura de 225 °C e tempo de 3 h e 25 min. Apesar de o estudo estatístico ter sido desenvolvido para as amostras de casca de arroz a condição estabelecida foi aplicada também para as amostras de cinzas de casca de arroz. Em ambas as amostras foram determinados os elementos Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, e Ti, por MIP OES. Testes para avaliar a exatidão através da adição e recuperação de analito foram realizados, e os resultados variaram entre 82 e 115 % de recuperação para as amostras de casca e 82 e 120 % para as cinzas, comprovando a exatidão do método proposto para a determinação dos respectivos analitos, os valores de RSD encontrados foram menores que 10 % indicando a precisão do método. Após ser comprovada a exatidão do método proposto, este foi aplicado em 15 amostras de casca de arroz e 15 amostras de cinzas de casca de arroz, onde verificou-se que há concentrações consideráveis de alguns macronutrientes o que aponta que é favorável para a agricultura a utilização dessas amostras como adubo. Alguns analitos apresentaram concentrações superiores as estabelecidas pela normativa vigente da ABNT (NBR 10004) caracterizando as amostras estudadas como resíduos sólidos classe II, corroborando a importância da caracterização e monitoramento dessas amostras. O método proposto apresentou-se como um procedimento simples, seguro e de baixo custo, sendo adequado ao preparo das amostras de casca e cinzas de casca de arroz para posterior determinação dos respectivos elementos por MIP OES.

Palavras-chave: Casca e arroz, Cinzas de Casca de Arroz, Sistema de Refluxo, Metais, MIP OES

ABSTRACT

Title: Rice husk and their ashes - elementary characterization by MIP OES after acid decomposition with reflux system

Autora: Emanoelli Restane Lopes

Orientador: Prof. Dr. Anderson Schwingel Ribeiro

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriane Medeiros Nunes

Now a days there is a growing demand for energy from renewable sources that causes less environmental impacts. Besides that, the reuse of agriculture by-products that would be discarded as waste make the production of thermal energy using biomass the main alternative for the generation of clean energy. In the rice industry, bran is the most voluminous by-product corresponding to 20 % of the rice grain weight, also presenting a high calorific value, allowing its use as biomass. Furthermore, there numerous other applications for rice husk, as well as for the ash generated by burning, for example, as adsorbents in the manufacture of ceramics and cement and as fertilizer in agriculture, considerably reducing the disposal waste in the environment. However, when there is no appropriate monitoring, the use of rice husk e its ashes can be harmful to human health, since there is the possibility of the presence of toxic elements in these matrices, the same way that is important to determine mineral content for the use in agriculture. Considering the compexity of rice husk and rice husk ashes, wich present a high organic matter, associated to inorganic components as silicates and oxides, the sample preparation step for posterior analis is presents as a major challenge. Thus, in this work, the objective was to develope and validate a analitical method focused mainly in sample preparation step, being fast, simple and low cost, for metal determination in rice husk and rice husk ashes by spectrometric tecnicas. In this study the method development for sample preparation was realized by acid de composition in a refluxsystem. For the work conditions optimization the Software Statistica 7.0 was used, effecting a CCD 2³ with 3 central points and 8 axial points, whose independent variables was nitric acid pencentage in relation to the amount of sulfuric acid in final volume of 5 mL (% Ac), temperature (T) and time in the digester block (t), and the dependente variables was the analitical signals obtained for the analytes of interest. The condition for sample preparation established was 72% of nitric acid, temperature of 225 °C and time of 3h and 25 min. Al though the study was developed for samples of rice husk, the condition established was also applied for the rice husk ashes samples. In both type of samples it was determined the elements Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni and Ti by MIP OES. Tests for accuracy evaluation through addition and recuperation of the analites were realized, and the results ranged between 82 and 115 % of recuperation for rice husk samples, and 82 and 120 % for rice husk ashes samples, proving the accuracy of the proposed method for the determination of the analites. The values of RSD were lower than 10 % indicating the precision of the method. After accuracy comprobation, it was

applied in 15 rice husk samples and 15 rice husk ashes samples, verifying considerable concentrations of some micronutrients, indicating that these samples are favorable for the use in agriculture as fertilizer. Some analites present concentrations higher than the established by the current legislation of ABNT (NBR 10004), caracterizing the studied samples as solid waste class II, corroborating the importance of caracterization and monitoring of these samples. The proposed method present as a simple procedure, safe and low cost, being appropriated for sample preparation of rice husk and rice husk ashes for posterior determination of elements by MIP OES.

Keywords: Rice husk, Rice husk ashes, Refluxsistem, Metal, MIP OES.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da oferta interna de Energia	21
Figura 2. Esquema de funcionamento da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES).....	33
Figura 3. A) Diagrama esquemático do sistema de refluxo acoplado ao tubo digestor de vidro. 1: entrada água; 2: saída de água; 3: Tampa de Teflon®; 4: saída para gás; 5: tubo de reação. B) Imagem real do sistema de dedo frio.....	36
Figura 4. Gráficos de Pareto para Fe e Mg	43
Figura 5. Gráficos de Pareto para Mo e Na.....	44
Figura 6. Gráficos de superfície de resposta em função do sinal analítico do Fe (tx%Ac).....	46
Figura 7. Gráficos de superfície de resposta em função do sinal analítico do Mg (tx%Ac).....	46
Figura 8. Gráficos de superfície de resposta em função do sinal analítico do Mo (tx%Ac).....	47
Figura 9. Gráficos de superfície de resposta em função do sinal analítico do Mo (Tx%Ac).....	47
Figura 10. Gráficos de superfície de resposta em função do sinal analítico do Na (%Acxt).....	48

LISTA DETABELAS

Tabela 1. Parâmetros operacionais para determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, e Ti em amostras de carvão e cinzas por MIP OES	35
Tabela 2. Volumes de ácido.....	38
Tabela 3. Variáveis e valores utilizados no DCCR.....	39
Tabela 4. Matriz do DCCR para o preparo de amostras de casca de arroz com o sistema de refluxo	41
Tabela 5. Análise de variância (ANOVA) para a determinação de Fe, Mg, Mo e Na em amostras de casca de arroz.....	45
Tabela 6. Parâmetros de Mérito para de Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, e Ti por MIP OES em casca e cinzas de casca de arroz	50
Tabela 7. Concentrações obtidas em mg L ⁻¹ de Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, e Ti em casca de arroz, média da concentração em mg L ⁻¹ ± desvio (RSD) e % de recuperação	51
Tabela 8. Concentrações obtidas em mg L ⁻¹ de Mg, Mo, Na, Fe, Cd, Cu, Ti, Ni, Co, Al e Li em cinzas de casca de arroz, média em mg L ⁻¹ ± desvio (RSD) e % de recuperação	52
Tabela 9. Concentrações obtidas em mg Kg ⁻¹ de Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, e Ti em amostras de casca de arroz , média ± desvio (RSD)	55
Tabela 10. Concentrações obtidas em mg Kg ⁻¹ de Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, e Ti em amostras de cinzas de casca de arroz, média ± desvio (RSD)	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HNO ₃	Ácido Nítrico
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HClO ₄	Ácido Perclórico
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
PTFE	Politetrafluoretileno
PPM	Partes por milhão
PPB	Partes por bilhão
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
F AES	Espectrometria de Emissão Atômica com Chama, do inglês <i>Flame Atomic Emission Spectrometry</i> .
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
CEEE	Companhia Estadual de Energia Elétrica
MIP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas, do inglês <i>Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry</i>

IRGA	Instituto Rio-Grandense de Arroz
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
PP	Polipropileno
CRM	Material de Referência Certificado, do inglês <i>Certified Reference Material</i>
MP	Micro-ondas
LD	Limite de detecção, do inglês <i>Limit of Detection</i>
LQ	Limite de quantificação, do inglês <i>Limit of Quantification</i>
R	Coeficiente de correlação linear
SD	Desvio padrão, do inglês <i>Standart Deviation</i>
RSD	Desvio Padrão Relativo, do inglês <i>Relative Standard Deviation</i>

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT	X
LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DETABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIV
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVO.....	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 Cenário Energético	21
3.2 Biomassa	22
3.3 Riscos de contaminação	23
3.4 Casca de arroz e Cinzas de casca de arroz: Composição e aplicações.....	24
3.5 Preparo de amostras.....	25
3.6 Amostras de difícil decomposição.....	26
3.7 Técnicas de Espectrometria Atômica.....	29
3.7.1 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)	29
3.7.2 Espectrometria de Emissão Atômica (AES).....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 Equipamentos, parâmetros instrumentais.....	34

4.2 Reagentes e soluções.....	37
4.3 Preparo das amostras.....	37
4.3.1 Otimização do método proposto	38
4.3.1.1 Planejamento estatístico.....	38
4.4 Método proposto com o sistema de refluxo	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1 Otimização do método proposto	40
5.2 Planejamento estatístico	41
5.2 Parâmetros de mérito.....	49
5.3 Validação do método proposto e aplicação das condições otimizadas.....	50
6. CONCLUSÃO.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1. INTRODUÇÃO

De acordo com o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) o arroz está entre os cereais mais consumidos no mundo, sendo o Brasil o nono maior produtor mundial deste cereal, com mais de 50 % da produção de arroz irrigado localizada no estado do Rio Grande do Sul (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA). Na indústria do arroz temos, como subproduto mais volumoso, a casca do grão, que corresponde a cerca de 20 % do peso do grão de arroz (WALTER et al., 2008). Por esta razão, é necessário encontrar formas de reutilização para este sub-produto. Por apresentar um alto poder calorífico, cerca de 16,3 MJ/Kg, a queima da casca de arroz para a geração de energia apresenta-se como uma alternativa atrativa do ponto de vista econômico e viável em termos tecnológicos, além de apresentar baixos impactos ambientais, visto que todo o CO₂ produzido na queima volta para o ciclo de carbono da biosfera terrestre (FOLETTTO et al., 2005).

Através da queima deste subproduto, uma quantidade significativa de cinzas é gerada como resíduo, tendo em vista que ela representa aproximadamente 4% do peso do grão de arroz. Como estas cinzas apresentam características pozolânicas, grande parte dessas podem ser utilizadas na indústria cimenteira (PRUDÊNCIO Jr et al.). Outra forma de aplicação das cinzas da casca de arroz é na agricultura, por conta dos minerais presentes na sua composição. Por ser um material rico em sílica, as cinzas também podem ser utilizadas na fabricação de cerâmica e na indústria automotiva (ZUCCO & BERALDO, 2008).

Entretanto, se não houver um monitoramento adequado, o uso da casca e das cinzas de casca de arroz podem trazer malefícios a saúde humana, visto que há a possibilidade da presença de elementos tóxicos nestas matrizes, o que pode causar contaminação por volatilização destes elementos durante a queima da casca do arroz ou contaminação do solo se estiverem presentes nas cinzas ao serem descartadas ou utilizadas na agricultura como fertilizantes (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2008). O Cd por exemplo, é um metal tóxico que pode estar presente nessas amostras. Este metal tem uma meia-vida biológica longa, e pode ser facilmente absorvido pelas plantas, alterando o estado redox

das células e desencadeando várias vias bioquímicas complexas, incluindo a indução de sistemas antioxidantes. Além disso, dependendo da concentração também pode interromper os processos de sinalização fisiológica, amplificando a resposta celular ao dano direto das enzimas e dos transportadores, afetando a função celular e a transcrição e regulação gênica (GRATÃO et al., 2015).

Com isso, a caracterização quanto aos metais presentes nestas amostras, é de extrema importância visto que, pode haver metais tóxicos que prejudiquem o desenvolvimento da planta e causem doenças ao organismo humano, além disso, o conhecimento da composição dessas matrizes, bem como de seus subprodutos, podem fornecer informações importantes com respeito a aplicabilidade destas matrizes nos mais diversos setores industriais (FERREIRA, 2005).

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Objetivou-se neste trabalho desenvolver um método analítico de decomposição ácida sob refluxo para posterior determinação de metais em amostras de casca e cinzas de casca de arroz por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).

2.2 Objetivos Específicos

Otimizar as condições de trabalho utilizando um planejamento estatístico DCCR, desenvolvido para as amostras de casca de arroz, e com isso fixar uma condição compromisso para os respectivos analitos.

Desenvolver um método de preparo de amostras que seja simples, rápido, seguro e de custo acessível, tanto para as amostras de casca de arroz, quanto para as amostras de cinzas de casca de arroz.

Validar o método proposto, comprovando a exatidão requerida.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cenário Energético

Ao analisar o cenário mundial de energia, é possível observar que existe uma crescente busca por geração de energia que seja proveniente de fontes renováveis, a chamada energia limpa. Neste contexto, a produção de energia térmica têm se apresentado como a principal alternativa para a expansão do sistema elétrico nacional, já que os recursos hídricos disponíveis estão cada vez mais escassos e outros meios competitivos ainda não são suficientes para satisfazer esta demanda (BAIRD, 2002). De acordo com os resultados apresentados pelo Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE 2020), os quais foram desenvolvidos pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), o Brasil irá se manter como o país de matriz mais limpa no mundo, uma vez que os resultados apontam para uma participação das fontes renováveis de 46,3% em 2020 comparados aos 44,8% apresentados em 2010 (Figura 1) (Brasil, 2011).

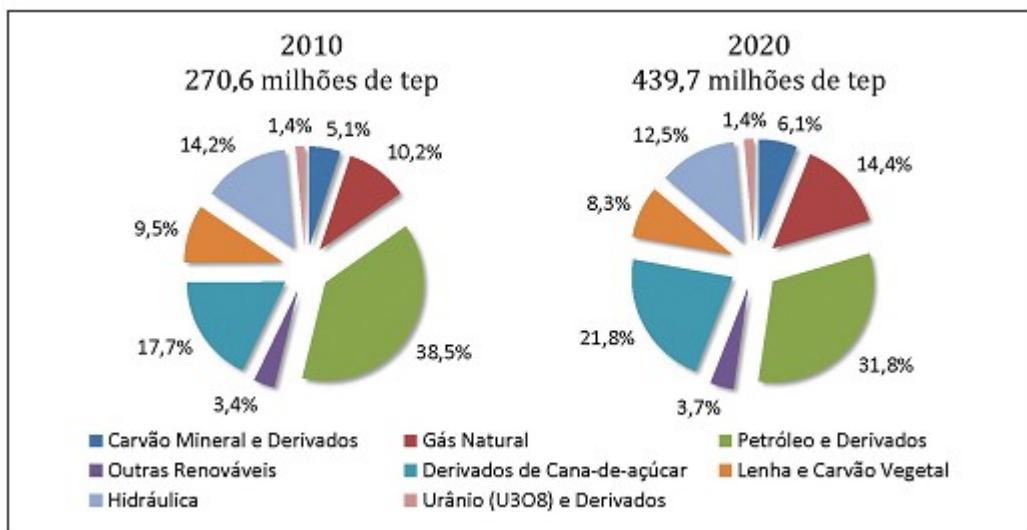


Figura 1. Evolução da oferta interna de Energia
Fonte: Brasil, 2011.

Essa busca por energia limpa é impulsionada principalmente pela perspectiva de redução das reservas de combustíveis fósseis e a preocupação com a poluição gerada pela produção de energia proveniente de fontes não renováveis.

3.2 Biomassa

O uso da biomassa, para a produção de energia térmica se destaca como fonte de energia renovável, pois além de gerar energia sem utilizar combustível fóssil, pode utilizar subprodutos formados na produção ou beneficiamento de diversas indústrias, como por exemplo, as indústrias beneficiadoras de arroz, sendo assim, a biomassa apresenta-se como uma alternativa interessante e promissora do ponto de vista tecnológico e econômico (EBC, 2012).

De acordo com o MAPA, as estimativas de produção de arroz no Brasil para a safra de 2019/2020 será de 14,12 milhões de toneladas, sendo o equivalente a um aumento de 1,15 % nos próximos 10 anos (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA).

A casca de arroz é o subproduto mais expressivo no processo de beneficiamento do arroz, correspondendo a cerca de 20% do volume do arroz produzido, e por isso tornou-se um subproduto viável para utilização em termoelétricas, aonde vem sendo utilizada para a geração de energia ou vapor, além disso, sua utilização como biomassa também se apresenta de forma promissora devido ao seu elevado poder calorífico (16 MJ kg^{-1}) (PANDEY, et al., 2000; FOLETTI et al., 2005; LIM et al., 2012). Baseado nisso, o Rio Grande do Sul vem desempenhando um papel importante através da instalação de Pequenas Centrais de Biomassa, onde ocorre a geração descentralizada que utiliza como matéria prima o subproduto (casca de arroz), gerado a partir de resíduos agrícolas. A Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE) em parceria com mais duas empresas privadas vem investindo milhões na instalação de 11 usinas a base de biomassa, com um potencial

estimado para a utilização da casca de arroz de 180 MW, o equivalente a 5% do consumo médio de energia do Estado (ECOA , 2001; SCL, 2015).

No primeiro momento, este destino apresenta-se como uma boa alternativa, reduzindo o impacto ambiental provocado através da destinação do resíduo, além de proporcionar uma redução da dependência dos derivados de petróleo (KIELING, 2009). No entanto, elementos tóxicos podem estar presentes nas cascas de arroz e nas cinzas geradas na queima da casca.

3.3 Riscos de contaminação

Pode haver a presença de elementos tóxicos nas cascas de arroz e consequentemente nas cinzas resultantes da queima da casca, causando contaminação por volatilização durante o processo de queima da casca do arroz ou contaminação do solo se estiverem presente nas cinzas resultantes ao serem descartadas ou utilizadas na agricultura como adubo, o que vem a prejudicar a população e o meio ambiente.

Lima (2012) em sua tese de doutorado, encontrou altos teores de Cd ao analizar as águas de captação de uma lavoura de arroz em Cachoeirinha/RS (LIMA, 2012). E Furtado (2000), em um trabalho realizado em amostras de água da Bacia hidrográfica do Rio D'uma em Santa Catarina, que sofreram a influência da cultura do arroz, também encontrou concentrações consideráveis para o elemento Cd (FURTADO, 2000).

Outro agravante em relação aos metais tóxicos, é que estes acumulam-se facilmente a qualquer meio. Com isso, o contato prolongado de pessoas com ambientes contaminados é preocupante já que a toxicidade dos metais pode se manifestar no futuro, acarretando problemas sérios na saúde dos indivíduos.

Os solos e os sedimentos são os ambientes preferidos de fixação dos metais, entretanto estes podem ser facilmente lixiviados destas matrizes podendo causar sérias contaminações nas águas superficiais e subterrâneas, e

com isso, alguns metais se bioacumulam em organismos aquáticos, afetando os seres humanos via cadeia alimentar (SAGER, 1999).

É de extrema importância que as indústrias beneficiadoras de arroz e as termoelétricas que utilizam as cascas de arroz como combustível, tenham um Plano de Gestão que contemple o gerenciamento adequando dos resíduos gerados, para que não haja impactos ambientais ao meio ambiente e a saúde pública (FEPAM, 2016).

3.4 Casca de arroz e Cinzas de casca de arroz: Composição e aplicações

A casca de arroz é composta de celulose, hemicelulose, lignina e materiais inorgânicos. Segundo os resultados obtidos por Ferreira (2005), a casca de arroz apresenta em sua composição 43,5 % de celulose, 22 % de hemicelulose e 17,2 % de lignina e um teor de cinzas de 11,4 %, sendo que estas cinzas contêm em torno de 80-90 % de SiO_2 , 5 % de K_2O , 4 % de P_2O_5 e 1-2 % de CaO e quantidades menores de Fe, Mg e Na (FERREIRA, 2005). Cabe ressaltar que estes resultados são similares aos obtidos por Jin e Chen (2007) em que as concentrações médias obtidas a partir da análise de amostras de casca de arroz foram de 11,8 % de cinzas, 33,9 % de celulose, 25,6 % de hemicelulose e 10,2 % de lignina (JIN & CHEN, 2007). Algumas diferenças na composição química da casca de arroz são esperadas em razão da safra, do clima, bem como das condições do solo e localização geográfica (FERNANDES, 2006).

Por ser uma mistura complexa de alto teor orgânico, associado a componentes inorgânicos (minerais), como os silicatos, óxidos, entre outros, esta matriz pode associar vários elementos traço em sua composição e conhecer o conteúdo desta, assim como dos seus subprodutos, pode fornecer informações que possibilite a avaliação do risco ambiental embutido, devido ao crescente aumento do uso da casca de arroz como biomassa, bem como auxiliar na obtenção de uma cinza de melhor qualidade para que esta possa ser utilizada em diversos setores industriais.

As cinzas resultantes da queima da casca de arroz vêm sendo utilizadas como matéria prima na elaboração de diversos materiais, devido a grande quantidade de sílica presente na sua composição. Dentre essas utilizações, pode-se citar sua aplicabilidade como adubo em plantações (SANTOS et al., 2004), na fabricação de cimento, como adsorventes, como suporte de catalisadores, dentre outras aplicações comerciais (FOLETTI, 2005; FENG et al., 2004).

3.5 Preparo de amostras

Uma análise química de forma geral, necessita que a amostra seja submetida a um tratamento adequado, que possibilite a sua inserção da forma mais apropriada no instrumento analítico de medida. Entretanto, esse tratamento pode variar, desde um simples polimento da superfície da amostra, até sua completa transformação da forma sólida para uma solução, sendo esta compatível com o método de determinação. Em razão disso, fatores como a natureza da matriz, bem como o elemento e a concentração do mesmo na amostra, além da técnica a ser utilizada, associados à precisão e exatidão requeridas, devem ser avaliados quando se trata da decomposição de uma amostra (KRUG, 2010).

Muitas vezes, o preparo de amostras sólidas implica em métodos de decomposição/dissolução e/ou extração dos analitos antes da determinação de suas concentrações, o que torna a etapa de preparo de amostras, a mais crítica de um procedimento analítico, pois é onde ocorre a maior incidência de erros, demanda maiores habilidades do analista e ainda, é a etapa mais cara e que consome mais tempo. Segundo Oliveira (2003), um procedimento de decomposição pode consumir até 61 % do tempo total gasto durante o processo analítico, podendo acarretar até 30 % do erro total de uma análise (OLIVEIRA, 2003).

A maioria das técnicas analíticas requerem a dissolução completa das amostras, em função disso, a transformação de uma amostra sólida em uma

solução pode ser realizada através de diferentes formas, sendo que os processos mais conhecidos são a decomposição por via úmida, por via seca e por fusão (KRUG, 2010; OLIVEIRA, 2003). Além dessas possibilidades para a decomposição de amostras sólidas, existem alternativas que também apresentaram bons resultados, como aquelas que utilizam o preparo de extrações ácidas assistidas por ultrassom ou micro-ondas, bem como a determinação direta por amostragem sólida (HOENING & HOEWEGHEN, 1986; FILGUEIRAS et al., 2000; TÜZEN, 2003).

3.6 Amostras de difícil decomposição

A casca e as cinzas de casca de arroz, como descrito anteriormente, são matrizes complexas de difícil decomposição, não havendo um método de decomposição oficial recomendado especificamente para essas matrizes, bem como trabalhos de pesquisa que realizem a decomposição dessas amostras para posterior determinação de metais. No entanto, devido a composição dessas amostras ser semelhante a de plantas e tecidos vegetais, é provável que os métodos de decomposição utilizados para estas amostras sejam eficientes também no preparo de amostras de casca de arroz.

Quando essas amostras são submetidas a métodos de decomposição ácida, os resultados normalmente são eficientes. No entanto, estes métodos apresentam algumas limitações, geralmente utilizam mistura corrosivas e/ou ácidos oxidantes fortes que apresentam propriedades explosivas, oferecendo riscos à segurança do analista, e ainda necessitam de períodos longos de tempo.

Um método de digestão ácida para amostras de plantas de arroz retiradas de lavouras de arroz, localizadas no Instituto Rio-Grandense de Arroz (IRGA), no município de Cachoeirinha/RS foi proposto por Lima & Meurem (2013). Para a decomposição das amostras em sistema aberto, os autores utilizaram HNO_3 , H_2O_2 e HCl como meio reacional, de acordo com o MÉTODO 3050B (METHOD 3050B, 1996), para posterior determinação de Cd, Cr e Pb por ICP OES. Primeiramente, realizaram uma decomposição com HNO_3 e

H_2O_2 , os quais foram adicionados até a amostra ser visualmente decomposta. O HCl foi adicionado à solução resultante do primeiro processo de decomposição, para posterior análise por ICP OES. De acordo com autores, os resultados mostraram que para Cd, Cr e Pb, de uma maneira geral, as concentrações encontraram-se abaixo do limite de detecção não oferecendo fitotoxicidade às plantas (LIMA & MEURER, 2013).

A decomposição assistida por micro-ondas tem sido largamente utilizada para decompor matrizes similares às matrizes em estudo, em razão da alta eficiência de decomposição apresentada por este método para a maioria das amostras, além de utilizar pequenas quantidades de reagentes e reduzir os riscos de perdas e contaminação em comparação com procedimentos de decomposição convencionais (TÜZEN, 2003; FILGUEIRAS et al., 2000). Contudo, o custo desses instrumentos (fornos micro-ondas) ainda é muito alto, o que impossibilita alguns grupos de pesquisa e laboratórios de rotina de utilizar este equipamento.

Três diferentes métodos de decomposição foram propostos por Tüzen (2003) para decompor amostras de plantas e posterior determinação de Cu, Zn por espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) e Cd, Pb, Co, Cr, Mn e Ni com espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). O primeiro método de decomposição utilizado, foi a calcinação por via seca. Para este procedimento, a temperatura do forno mufla foi lentamente aumentada a partir da temperatura ambiente até a temperatura de 450 °C durante 1 h. As amostras foram calcinadas por um período de 4 h até a obtenção de resíduos na forma de cinzas. O resíduo foi dissolvido em 5 mL de HNO_3 (25 % v/v). A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico e aferida a 25 mL. Um branco foi preparado da mesma forma. Em seguida, foi realizado o segundo método, decomposição por via úmida onde, foram colocados em um erlenmeyer 1,0 g de amostra, 3 mL de HNO_3 e 1 mL de HCL concentrado. Essa mistura foi aquecida durante 3 h a 85 °C até a solubilização da amostra estar completa e depois aferida a 25 mL com água deionizada. Uma decomposição em branco foi realizada da mesma forma. E por fim, o terceiro método, decomposição por micro-ondas, onde uma massa de aproximadamente 0,25 g de amostra foi utilizada na presença de 6 mL de

HNO_3 (65 %) e 1 mL de H_2O_2 (30 %) durante 23 min, a solução final foi aferida a 25 mL com água deionizada. De acordo com os autores, os resultados foram analisados a partir de testes estatísticos. A comparação dos métodos de decomposição por via seca, úmida e por micro-ondas não mostrou diferenças estatisticamente significativas nos resultados. Por conseguinte, o processo de decomposição com micro-ondas foi preferido porque este procedimento é mais apropriado em relação ao tempo e à recuperação, do que a decomposição seca e úmida. Como desvantagem os autores apontaram o alto custo dos fornos de micro-ondas, além da necessidade de experiência por parte do analista. Os desvios-padrão dos métodos de decomposição seca e úmida são superiores aos do método de decomposição por micro-ondas, indicando maior precisão para a decomposição por micro-ondas. A exatidão do método foi avaliada utilizando CRM e os resultados da análise encontraram-se dentro do limite de confiança de 95 %. Os autores concluíram que os métodos de decomposição por via seca e úmida são mais morosos e complicados do que o método de decomposição por micro-ondas e não apresentam qualquer vantagem em termos de eficiência de decomposição. O uso do sistema de decomposição por micro-ondas em amostras de plantas apresentou-se de forma eficiente e segura para a preparação de amostras (TÜZEN, 2003).

Outros métodos que podem ser utilizados e apresentam bons resultados para a decomposição dessas amostras são a amostragem direta, a decomposição em suspensão e a decomposição assistida por ultrassom (HOENING & HOEWEGHEN, 1986; KRUG, 2008).

Neste contexto, fica evidente a necessidade do desenvolvimento e da validação de novos métodos analíticos para a determinação de metais em amostras de casca de arroz e suas cinzas, focando principalmente na etapa de preparo das amostras, assim como uma maior difusão desses métodos de análise para os órgãos fiscalizadores brasileiros, garantindo assim informações valiosas que poderão contribuir para a melhoria da qualidade de vida e de saúde da população bem como para a proteção ambiental.

A partir das dificuldades apresentadas pelos procedimentos clássicos de preparo de amostras e tendo como referência os trabalhos feitos pelo grupo de

pesquisa do Prof. Dr. Sergio L. C. Ferreira (FERREIRA et al. 2013), nosso grupo de pesquisa desenvolveu um sistema de preparo de amostras com o objetivo que esse atendesse de forma satisfatória as análises de rotina, permitindo a decomposição eficiente de diferentes tipos de amostras, bem como pudesse ser uma alternativa aos equipamentos de micro-ondas. Desse modo, foi desenvolvido um sistema propondo um novo desenho de dedo frio (sistema de refluxo), o qual é acoplado aos tubos convencionais do bloco digestor, a partir deste novo desenho, os dedos são ligados por mangueiras a um banho termostatizado e assim, foi possível manter uma circulação contínua de água em temperatura controlada, garantindo a condensação de vapores e retorno ao meio reacional, impedindo perdas de reagentes e espécies voláteis. Cabe salientar que, sua aplicabilidade vem sendo demonstrada através da preparação de diferentes amostras e subsequente análise por técnicas de espectrometria atômica (ORESTE¹, et al. 2013; ORESTE², et al. 2013; SOUZA, et al., 2015; OLIZ, et al. 2016; de OLIVEIRA, et al. 2016).

3.7 Técnicas de Espectrometria Atômica

3.7.1 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

Dentre as técnicas analíticas utilizadas para análises elementares, comumente encontrados em amostras ambientais, dentre outras, a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), encontra-se como sendo uma técnica versátil, apresentando-se como uma técnica de baixo custo e extremamente popular tanto na comunidade acadêmica, como nos laboratórios que fazem análises de rotina, proporcionando sensibilidade adequada a determinação de uma gama de elementos em diferentes tipos de matrizes.

O princípio da AAS é simples, um átomo no estado fundamental absorve energia, passando para sub níveis mais energéticos de energia, onde se encontra em um estado conhecido como excitado. Quando um átomo no estado excitado retorna ao estado fundamental ocorre à emissão de energia na

forma de radiação eletromagnética em um comprimento de onda específico (SCHIAVO, 2007; SKOOG, 2002; WELZ & SPERLING).

Para mensurar este sinal, mede-se a intensidade de absorção ou emissão da radiação eletromagnética em um determinado comprimento de onda, característico de cada elemento. E assim a determinação do analito se faz possível, a partir da atomização da amostra sob altas temperaturas, já que a maioria dos compostos se decompõe em átomos na fase gasosa. Essa atomização da amostra pode ocorrer via chama (ar/acetileno ou óxido nitroso/acetileno), via eletro térmica (tubos de grafite, filamentos de tungstênio, tubos de quartzo para a geração de hidretos, tubos metálicos e cerâmicos) e por reação química como a geração de vapor frio (GERONDI, 2012; SKOOG, 2002; WELZ & SPERLING).

A grandeza desses processos está diretamente relacionada com a concentração do elemento presente na amostra. A Lei de Lambert-Beer descreve essa relação para os processos de absorção (SCHIAVO, 2007).

Os relatos da literatura datam 1955 como o ano em que Alan Walsh realiza os primeiros estudos sobre a técnica de AAS na Austrália. Walsh é considerado o pai desta técnica, pois baseado na lei de absorção de Kirchhoff e Bunsen e na lei quântica de absorção e emissão de radiação proposta por Planck, propôs o uso analítico do processo de absorção atômica, além de montar o primeiro protótipo de um espectrômetro de absorção atômica (GERONDI, 2012; WALSH, 1955).

Desde então, a técnica AAS vem sendo amplamente utilizada para a determinação de metais nos mais diversos tipos de amostras, devido a sua sensibilidade, robustez e capacidade de distinguir um elemento do outro em amostras complexas (SCHIAVO, 2007; GERONDI, 2012).

3.7.2 Espectrometria de Emissão Atômica (AES)

Na Espectrometria de Emissão Atômica os átomos dos elementos que estão presentes na amostras, são excitados por uma energia externa (chama, plasma, laser ou descarga de baixa pressão) para que saiam por alguns segundos do seu estado fundamental de energia. Essa excitação é

momentânea e após alguns segundos (10^{-9} s), eles retornam novamente ao seu estado fundamental, emitindo suas energias como fótons de radiação visível ou ultravioleta. Como os comprimentos de onda dos fótons emitidos são específicos para cada elemento, estes podem ser utilizados para identificar a presença dos mesmos na amostra (SKOOG, 2002).

Dentre as técnicas de espectrometria de emissão atômica, a Fotometria de Chama é a técnica mais simples. E apesar de ainda ser bastante utilizada análises de rotina (OKUMURA & CAVALHEIRO, 2004), é restrita para a determinação de pouco elementos como Na, Ca, K e Li, devido a temperatura da chama (1700 a 1900 °C) que é composta por ar comprimido (oxidante) e gás butano (gás liquefeito de petróleo – GLP). Os átomos já na fase gasosa passam pela chama, onde são excitados, e retornam para o estado fundamental, liberando energia na forma de radiação eletromagnética no comprimento de onda específico de cada elemento (SKOOG, 2002).

Utilizando o espectrômetro de absorção atômica no modo emissão, onde a chama é composta por ar comprimido/gás acetileno, é possível aumentar a temperatura da chama (2110 e 2440 °C).

A Espectrometria de Emissão Atômica permite a análise multielementar, o que se destaca com uma grande vantagem desta técnica, atualmente as análises multielementares vem se destacando em pesquisas e em análises de rotina, devido a sua praticidade, rapidez e em determinar diversos elementos em uma mesma leitura. Como exemplo, o espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) que é utilizado para diferentes amostras para determinação de diversos metais. Zarcinas e colaboradores (1987) utilizaram ICP OES para determinação de metais em amostras de material vegetal (ZARCINAS, 1987).

Nessa técnica o aerossol da amostra é dessolvatado no plasma, depois vaporizado e dissociado, seguido pela excitação dos átomos ou íons presentes na amostra. Em seguida, o elemento é identificado pelo comprimento de onda específico que é emitido e então pela intensidade do pico é determinada a concentração do elemento. Os sistemas ICP OES geralmente consistem em um nebulizador pneumático, uma câmara de pulverização, um gerador de

frequência e uma tocha. O plasma é gerado a partir da ignição de gás carbônico e um intenso campo eletromagnético, causando colisões entre gás argônio neutro e partículas carregadas. Gerando um plasma de alta temperatura. Por utilizar gás argônio continuamente, torna-se uma técnica de alto custo.

De acordo com a Figura 2, verifica-se que o plasma também pode ser induzido por micro-ondas, sendo produzido através da transferência indutiva de energia a partir de ondas estacionárias em um ressonador adequado e sustentado em um quartzo ou tubo cerâmico, que está localizado dentro de uma cavidade ressonante. Este sistema de eletrodo é conhecido como plasma de micro-ondas (MP). Esta técnica se torna atrativa, pela possibilidade de utilização de diferentes gases, Ar, He, N₂, ou mistura deles, Ar/He e N₂/O₂, para gerar o plasma. Na Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES) que utiliza a combinação N₂/O₂, o plasma é sustentado por nitrogênio à pressão atmosférica e a amostra é introduzida em forma de aerossol a partir de um nebulizador pneumático convencional. O nitrogênio utilizado é fornecido por um gerador de ar, fazendo com que o custo de operação seja mais baixo, em comparação com qualquer outra técnica de espectrometria atômica (JANKOWSKI & RESZKE, 2010; LI et al., 2013).

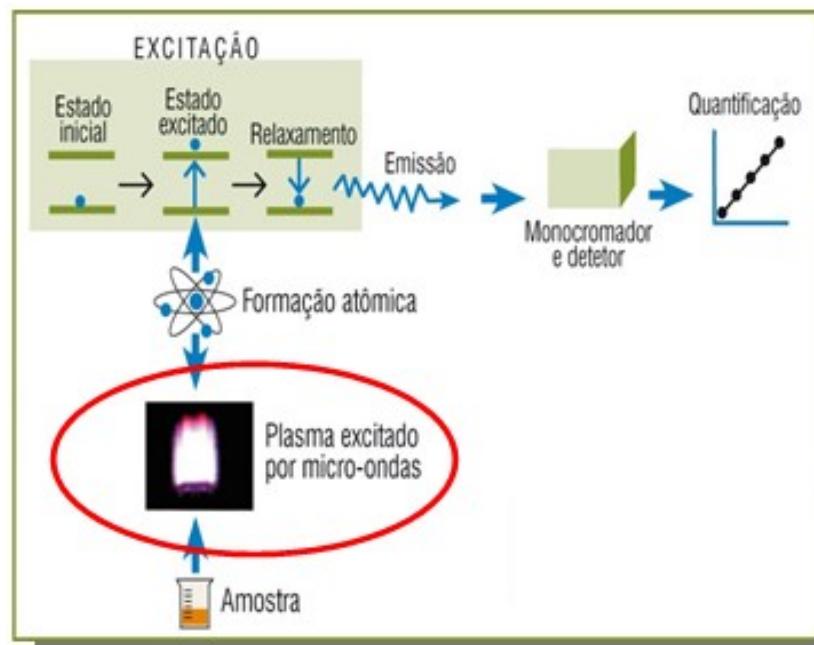


Figura 2. Esquema de funcionamento da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MIP OES).
Fonte: AGILENT, 2011.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Equipamentos, parâmetros instrumentais

Para as análises foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) modelo Agilent 4200 (Agilent Technologies, Melbourne, Austrália) equipado com uma câmara de pulverização ciclônica de vidro de dupla passagem (Agilent Technologies, Melbourne, Austrália). O nitrogênio utilizado é extraído do ar atmosférico por meio de um gerador de nitrogênio (4107 Nitrogen Generator - Agilent Technologies, Melbourne, Austrália). O alinhamento da tocha e a seleção da melhor linha espectral foram realizadas utilizando uma solução de calibração de HNO_3 5 % e otimizados automaticamente pelo instrumento com o MP Expert Software (versão 1.5.1.0, Agilent Technologies, Melbourne, Austrália). Os elementos quantificados e os parâmetros instrumentais utilizados estão representados

na

Tabela

1.

Tabela 1. Parâmetros operacionais para determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, e Ti em amostras de carvão e cinzas por MIP OES

Parâmetros	Elementos										
	Al	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Co	Ti
Comprimento de onda (nm)	396,15	228,802	324,754	371,993	282,213	403,076	379,825	588,995	352,454	340,512	334,941
Posição de observação	2	-10	10	0	0	10	0	0	0	0	10
Fluxo do nebulizador (L/min)	1	0,55	0,6	0,75	0,7	0,85	0,75	1	0,6	0,65	0,6
Tempo de leitura (s)	3										
Numero de replicatas	3										
Tempo de captação da amostra (s)	15										
Tempo de estabilização (s)	15										
Velocidade da bomba (rpm)	15										
Acionamento rápido da bomba	Ligado										
Corretor de fundo	Auto										
Introdução da amostra	Manual										

As amostras foram trituradas em um multiprocessador de alimentos convencional e peneiradas em uma peneira de malha 300 µm (Bronzinox, São Paulo, Brasil). Em seguida, as amostras foram pesadas utilizando uma balança analítica com resolução de 0,1 mg e tara máxima de 210 g (Modelo AR 2140, Ohaus Adventurer, EUA).

Para a etapa de decomposição ácida das amostras foi utilizado um bloco digestor convencional (modelo MA-4025, Marconi, Brasil), em que foi adaptado a cada um dos tubos digestores um sistema de refluxo.

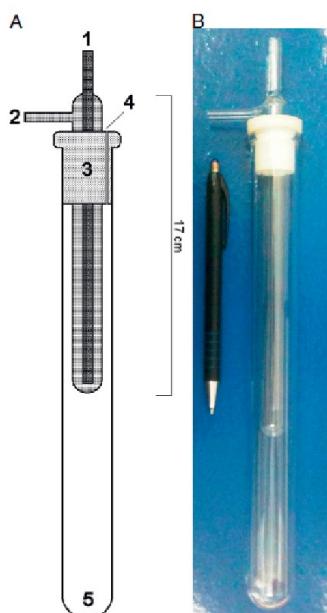


Figura 3. A) Diagrama esquemático do sistema de refluxo acoplado ao tubo digestor de vidro. 1: entrada água; 2: saída de água; 3: Tampa de Teflon®; 4: saída para gás; 5: tubo de reação. B) Imagem real do sistema de dedo frio. Fonte: adaptado de Oreste et al., 2013.

Este sistema consiste na inserção de um tubo pequeno de vidro, chamado de “dedo frio”, o qual é adaptado ao tubo de digestão do bloco digestor convencional. A água é circulada de forma continua dentro deste tubo, onde a temperatura é mantida a 15 °C, sendo esta controlada através de um banho termostatizado modelo Q-214M2 (Quimis, São Paulo, Brasil). Desta forma, ocorre o resfriamento da parte superior do tubo digestor, o que proporciona a recirculação dos ácidos dentro do tubo maior. O sistema é semifechado com uma tampa de Politetrafluoretileno (PTFE), a qual contém uma ranhura lateral que possibilita o alívio da pressão no interior do tubo,

diminuindo ou anulando qualquer risco de explosão, tornando-se um método mais seguro ao analista.

4.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico: ácido nítrico 65% (m/m) (Synth, São Paulo, Brasil) foi purificado por destilação em um sistema de sub-ebulição de quartzo MA-075 (Marconi, Piracicaba, Brasil), ácido sulfúrico 98% (m/m) (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). Os materiais de vidro foram descontaminados em um banho de 10% (v/v) de HNO_3 por um período de 48 horas, e após, foram enxaguados com água deionizada, antes do uso. A água utilizada no preparo das amostras e das soluções foi obtida por um sistema de purificação com resina de troca iônica. Para a calibração do instrumento foi utilizado uma solução padrão multielementar para ICP (Multielement Standard Solution6 for ICP - Sigma Aldrich, Buchs, Alemanha). As amostras de casca e cinza de casca de arroz utilizadas foram cedidas por três empresas de beneficiamento de arroz, localizadas na região sul do estado do Rio Grande do Sul. Foram disponibilizadas por cada empresa cinco amostras de casca e cinco amostras de cinzas, coletadas em dias diferentes durante uma semana, totalizando quinze amostras de casca e quinze amostras de cinzas.

4.3 Preparo das amostras

Todas as amostras de casca de arroz foram moídas em um multiprocessador de alimentos, e peneiradas com peneira de malha 300 μm . Posteriormente foi feita uma amostra composta, onde 250 mg de cada amostra foram pesadas, misturadas e armazenadas em um recipiente de vidro, esta amostra foi utilizada para o desenvolvimento do método proposto.

As amostras de cinzas também foram moídas e peneiradas com peneira de malha 300 μm . E para as análises de validação do método proposto foi utilizada uma das amostras coletadas na segunda empresa, referente ao primeiro dia de coleta.

4.3.1 Otimização do método proposto

Para a otimização do método de preparo das amostras proposto foi feito um estudo utilizando amostras de casca de arroz na presença de diferentes meios reacionais a serem utilizados na decomposição ácida sob refluxo. Testes utilizando as combinações $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ e $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ foram realizados. Em 5 tubos digestores foram adicionados diferentes volumes de HClO_4 e completados com HNO_3 até o volume de 5 mL, como mostra a Tabela 2

Tabela 2. Volumes de ácido

Tubos	1	2	3	4	5
HNO_3 (mL)	5	4,5	4	3	2,5
HClO_4 ou H_2SO_4 (mL)	0	0,5	1	2	2,5

Além dos volumes dos ácidos, também foi variado o tempo de permanência no bloco digestor em 2, 4 e 6 horas, e a temperatura do bloco, em 150, 225 e 300 °C. Os mesmos testes foram realizados substituindo o HClO_4 por H_2SO_4 .

4.3.1.1 Planejamento estatístico

A partir do resultados obtidos para os testes anteriores constatou-se a necessidade de otimizar as condições de trabalho de forma mais detalhada e eficiente, em razão disso foi realizado um planejamento estatístico através do software Statistica 7.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, EUA) para compreender a influência de cada parâmetro da etapa de preparo de amostras sobre a variação do sinal analítico de cada elemento. O planejamento contou com as seguintes variáveis independentes: porcentagem de ácido nítrico (% Ac), em relação a quantidade de ácido sulfúrico em um volume total de 5 mL, tempo de decomposição no bloco digestor (t) e temperatura do bloco digestor (T), representados na Tabela 3. Os valores de porcentagem de 40, 48, 60, 72 e 80

% descritos na tabela referem-se respectivamente aos volumes de 2 mL de HNO₃ e 3 mL H₂SO₄, 2,4 mL de HNO₃ e 2,6 mL H₂SO₄, 3 mL de HNO₃ e 2 mL H₂SO₄, 3,6 mL de HNO₃ e 1,4 mL H₂SO₄ e por fim 4 mL de HNO₃ e 1 mL H₂SO₄. Após definir as variáveis, um delineamento composto central rotacional (DCCR), 2³ com 3 pontos centrais e 8 pontos axiais foi efetuado gerando 17 ensaios no total, que foram realizados de acordo com as análises arranjadas pelo software Statistica 7.0 de forma aleatória e em triplicata. As respostas escolhidas (variáveis dependentes) foram os sinais analíticos obtidos para os elementos estudados Fe, Mg, Mo e Na.

Tabela 3. Variáveis e valores utilizados no DCCR

Variáveis independentes	Nível				
	-1,68	-1	0	1	1,68
Porcentagem de HNO ₃ (%)	40	48	60	72	80
Tempo (min)	60	95	150	205	240
Temperatura(C°)	150	180	225	270	300

4.4 Método proposto com o sistema de refluxo

Foi fixada uma condição de trabalho para as amostras de casca de arroz, satisfatória para todos os elementos em estudo, com base na analise dos gráficos de superfície de resposta obtidos para cada elemento. Essa condição foi aplicada também para as amostras de cinzas de casca de arroz, visto que são amostras menos complexas que as amostras de casca, pois grande parte da carga orgânica é eliminada durante a queima da casca.

Sendo assim, foram pesadas aproximadamente 250 mg de amostras diretamente nos tubos digestores, em seguida foi adicionado 3,6 mL de HNO₃ e 1,4 mL de H₂SO₄, a seguir, os tubos foram levados ao bloco digestor com temperatura de 225 °C, já com o sistema de refluxo acoplado aos tubos digestores, utilizando uma recirculação interna de água a qual foi mantida a 15 °C, por 3 horas e 25 min. Ao término deste período, as soluções resultantes nos tubos digestores foram transferidas de forma quantitativa para frascos de

PP (polipropileno), previamente descontaminados, e estes aferidos a 50 mL com água deionizada. Uma diluição foi realizada a partir dessa solução, com intuito de adequar a acidez da amostra de modo a não causar danos ao equipamento, onde 5 mL foram transferidos para outro frasco de PP e aferidos a 10 mL de água deionizada. Todas as análises foram realizadas em replicata, para verificar a precisão do método proposto, e testes de adição e recuperação de analito, com as duas amostras em estudo, foram feitos com o propósito de verificar a exatidão do método. Por fim, foi feita a aplicação do método em 15 amostras de casca de arroz e 15 amostras de cinzas de casca de arroz.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Otimização do método proposto

Conforme citado anteriormente, para uma melhor otimização das condições de trabalho do método proposto de decomposição ácida sob refluxo foram realizados testes iniciais com diferentes misturas ácidas, tendo em vista que diversos trabalhos na literatura comprovam que a eficiência do HNO_3 é maior, quando misturado com os ácidos HClO_4 e H_2SO_4 (COSTA et al., 2006; MELO & SILVA, 2008). Visualmente foi possível observar que para ambas as combinações os resultados foram visualmente semelhantes, em razão disso a mistura ácida $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ foi escolhida como meio reacional, tendo em vista que o HClO_4 é um ácido que oferece mais riscos ao analista, existindo o perigo imprevisível de explosão devido ao seu elevado poder oxidante quando empregado na forma concentrada e aquecida.

Quanto a variação dos volumes de H_2SO_4 , visualmente os melhores resultados foram observados na proporção de 3,0 mL de HNO_3 e 2,0 mL de H_2SO_4 , ou seja, apresentou solução final mais límpida. O tempo de 6 horas de permanência dos tubos no bloco digestor apresentou resultados baixos de sinais analítico, para os demais testes de tempo os resultados foram bons e houve similaridade entre os resultados de 2 e 4 horas. Entre os testes

realizados para avaliar a temperatura, observou-se que visualmente não houve diferença entre as soluções finais obtidas.

5.2 Planejamento estatístico

Foi gerado pelo software uma matriz DCCR com 17 ensaios, em que as variáveis estudadas são combinadas entre si como mostra a Tabela 4. Também estão representados, os resultados de emissão de sinal analítico obtidos para os elementos estatisticamente significativos, os quais foram analisados por MIP OES nas amostras de casca de arroz, após a etapa experimental de decomposição ácida.

Tabela 4. Matriz do DCCR para o preparo de amostras de casca de arroz com o sistema de refluxo

Ensaios	Variáveis Independentes			Variáveis Dependentes			
	% Ac	t	T	Fe	Mg	Mo	Na
1	-1	-1	-1	63534	157541	0	13412
2	1	-1	-1	51028	210116	0	18185
3	-1	1	-1	40317	151407	0	22695
4	1	1	-1	51749	200769	0	33483
5	-1	-1	1	53622	195918	0	35791
6	1	-1	1	47167	174557	141,26	23993
7	-1	1	1	34082	145134	0	45891
8	1	1	1	49551	186957	215,05	64427
9	-1,68	0	0	41102	122548	351,68	63114
10	1,68	0	0	42987	170542	625,24	63030
11	0	-1,68	0	43757	152079	751,74	31645
12	0	1,68	0	46436	158678	1074,5	43583
13	0	0	-1,68	52563	156311	1237,6	42776
14	0	0	1,68	46185	132004	1177,3	44635
15	0	0	0	49745	188208	1479,9	62032
16	0	0	0	44909	158227	1689,5	49627
17	0	0	0	45268	169538	1694,5	50171

Após análise das amostra por MIP OES e obtenção do sinal analítico dos elementos Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni e Ti, foi possível observar que somente os elementos Fe, Mg, Mo e Na mostraram respostas estatisticamente significativas, ou seja, os demais elementos não sofreram influência das variáveis estudadas sendo possível analisar esses elementos utilizando qualquer condição estabelecida. Por esta razão somente os elementos Fe, Mg, Mo e Na serão utilizados como variáveis dependentes do planejamento estatístico. Com base nos Diagrama de Pareto (Figura 4 e 5), pôde-se observar que o Mg apresentou somente a % HNO₃ como variável estatisticamente significativa, enquanto que o Mo apresentou todas as variáveis estatisticamente significativas. Já para o Na, somente o tempo foi significativo. Para o Fe, o tempo e a interação entre o tempo e a % HNO₃ foram significativos. Abaixo, estão descritas as equações 1, 2, 3 e 4 correspondentes, respectivamente, aos modelos referentes à determinação para Fe, Mg, Mo e Na.

$$y = 47294,12 - 2573,5t + 5732,62 \% \text{ HNO}_3 \cdot t \quad (1)$$

$$y = 170023,8 + 14872,8 \% \text{ Ac} \quad (2)$$

$$y = 1671,540 - 573,580 \% \text{ Ac}^2 - 423,433 t^2 - 319,393 T^2 \quad (3)$$

$$y = 47749,77 - 7560,83 t^2 \quad (4)$$

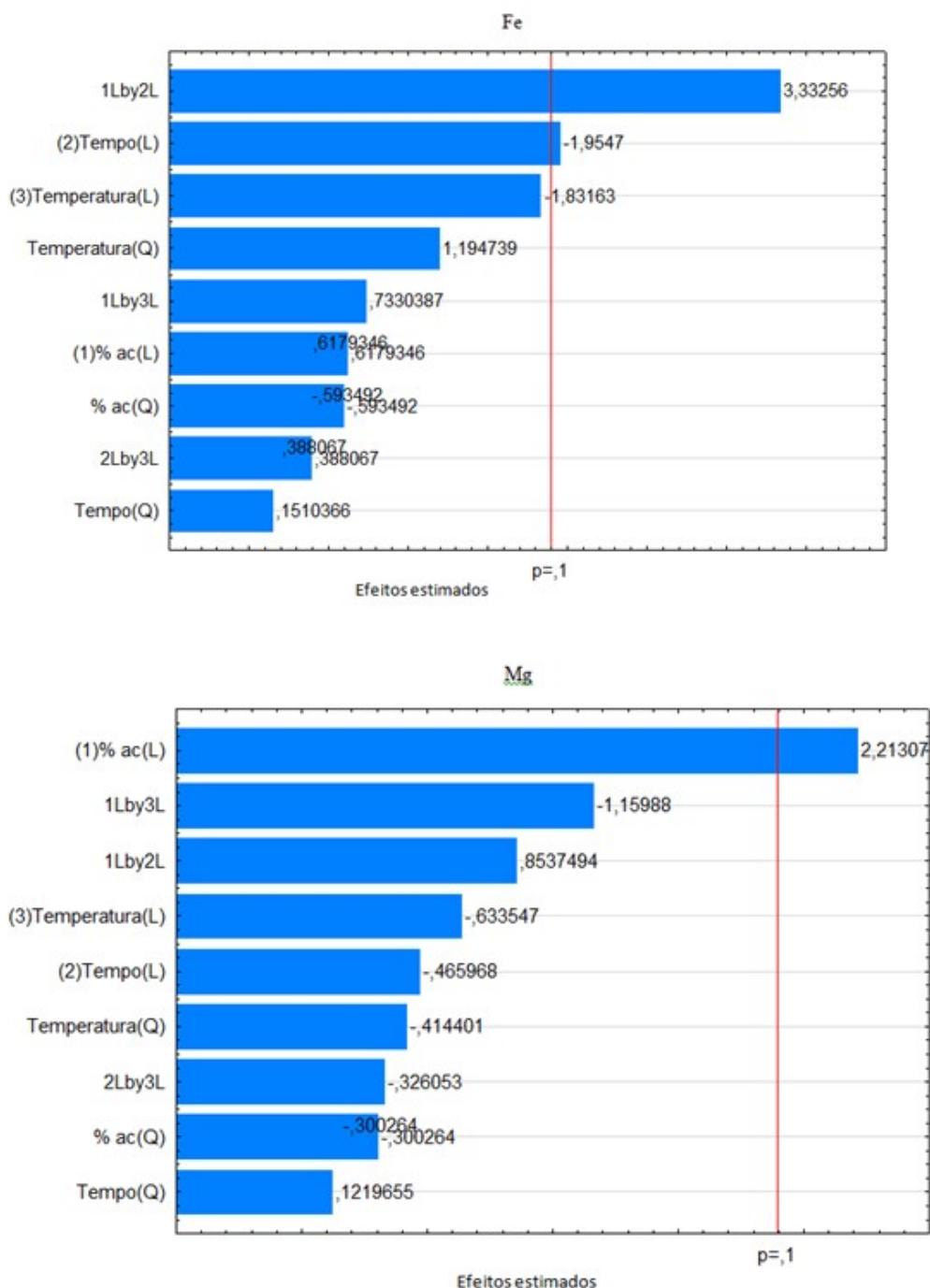


Figura 4. Gráficos de Pareto para Fe e Mg

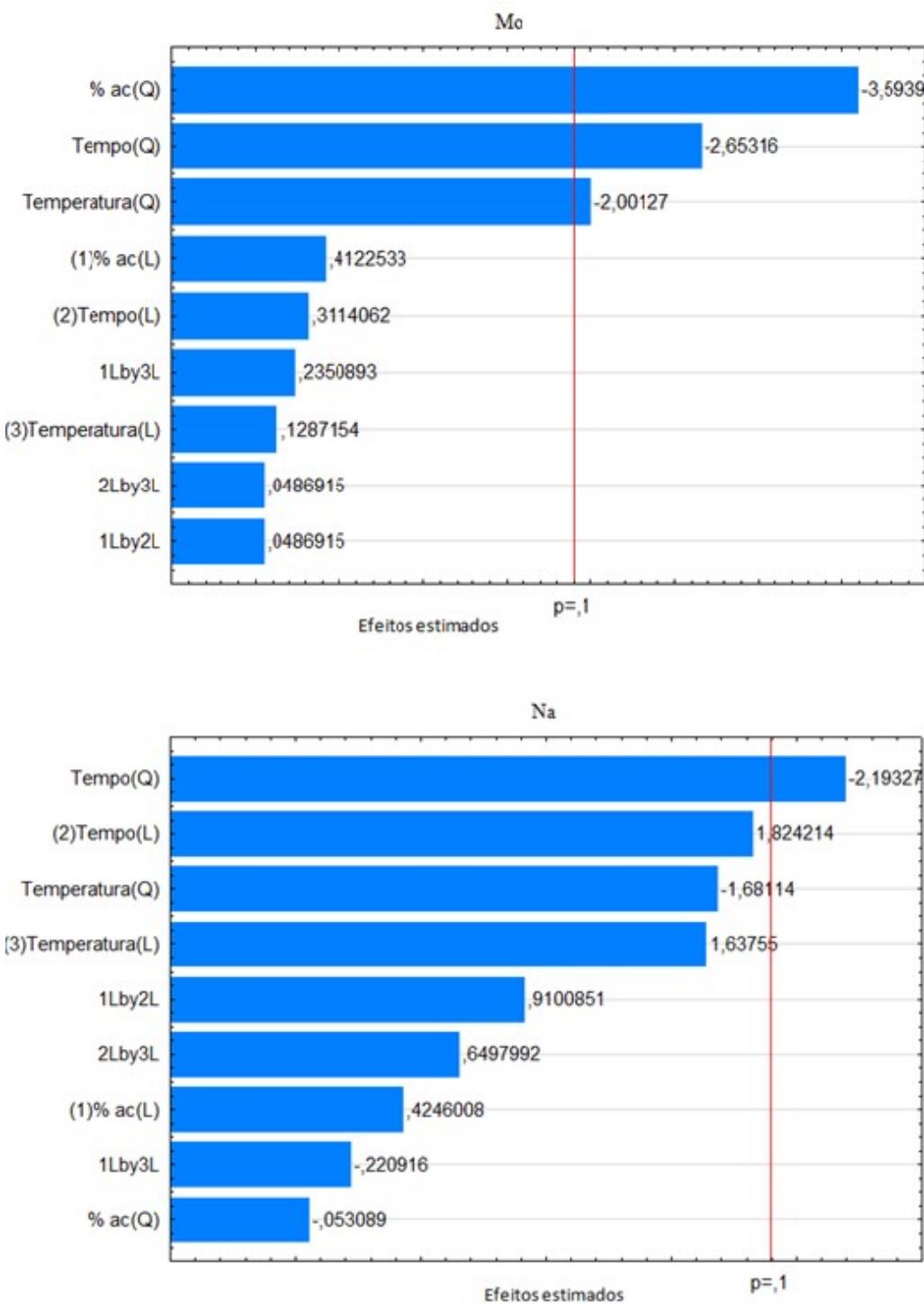


Figura 5. Gráficos de Pareto para Mo e Na

Foi possível calcular o valor de F a partir dos dados da tabela ANOVA (Tabela 5), além de outros parâmetros importantes estatisticamente. Para todos analitos os valores de F calculados foram maiores que os valores de F

tabelado. Com ($F_{cal}>F_{tab}$) foi possível gerar os gráficos de superfície de resposta para cada elemento e analisar como cada variável estatisticamente significativa influenciou na resposta do sinal emitido pelo analito, o que possibilitou encontrar uma possível condição ideal, considerando as melhores condições de análise encontradas para cada analito.

Tabela 5. Análise de variância (ANOVA) para a determinação de Fe, Mg, Mo e Na em amostras de casca de arroz

Respostas	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Quadrado médio	Fcal	F tab
Fe	Regressão	353351463,6	2	176675731,8	7,553	2,726
	Resíduos	327474624,2	14	23391044,59		
	Total	680826088	16			
Mg	Regressão	3020896438	1	3020896438	7,274	3,073
	Resíduos	6229187974	15	415279198,3		
	Total	9,250084E+09	16			
Mo	Regressão	4616033,48	3	1538677,827	9,486	2,560
	Resíduos	2108626,234	13	162202,018		
	Total	6724660	16			
Na	Regressão	744808112,8	1	744808112,8	3,196	3,073
	Resíduos	3495534696	15	233035646,4		
	Total	4,240343E+09	16			

$$F_{1,15} = 3,073; F_{3,13} = 2,560; F_{2,14} = 2,726.$$

De acordo com a Figura 6, foi possível observar que o Fe em relação às variáveis estatisticamente significativas (% HNO_3 e tempo) apresentou os melhores resultados para os valores próximos as extremidades, ou seja, para os maiores ou menores valores de % de HNO_3 e tempo, sendo possível observar melhores sinais de absorbância com uma variação diretamente proporcional entre as duas variáveis.

Observando o gráfico de superfície de resposta obtido para o Mg (Figura 7), é possível observar que os melhores resultados foram obtidos quando os maiores valores % HNO_3 foram utilizados. Para o Mo (Figura 8 e 9), observa-se que os melhores resultados, para as três variáveis estatisticamente significativas % HNO_3 , temperatura e tempo, tendem ao ponto central. Para o Na (Figura 10), os resultados foram semelhantes ao Mo para a variável tempo, apresentando como melhor resultado o ponto central.

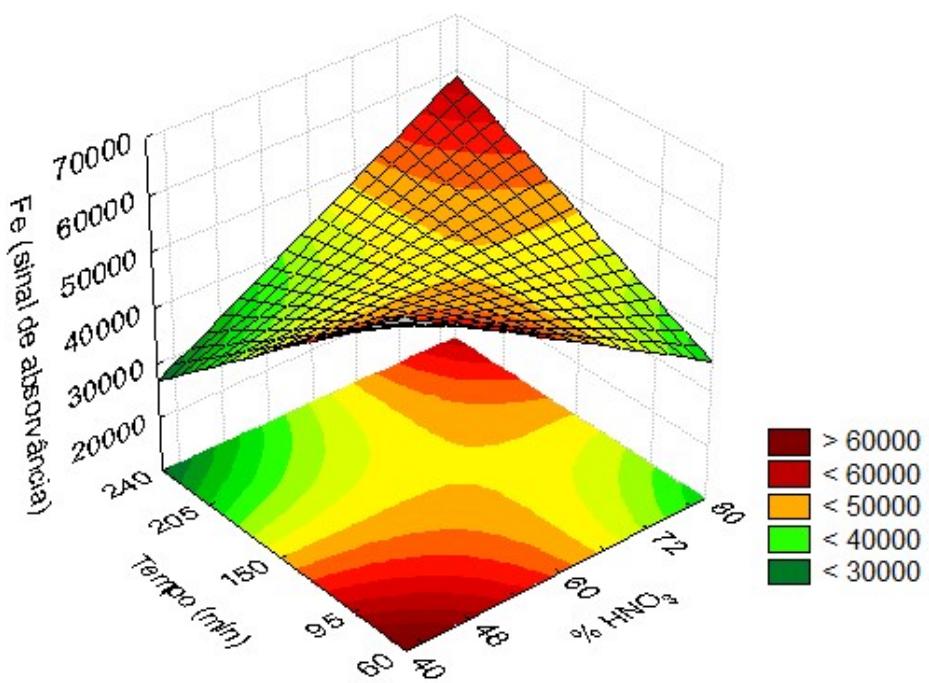


Figura 6. Gráficos de superfície de resposta em função do sinal analítico do Fe (tx%Ac)

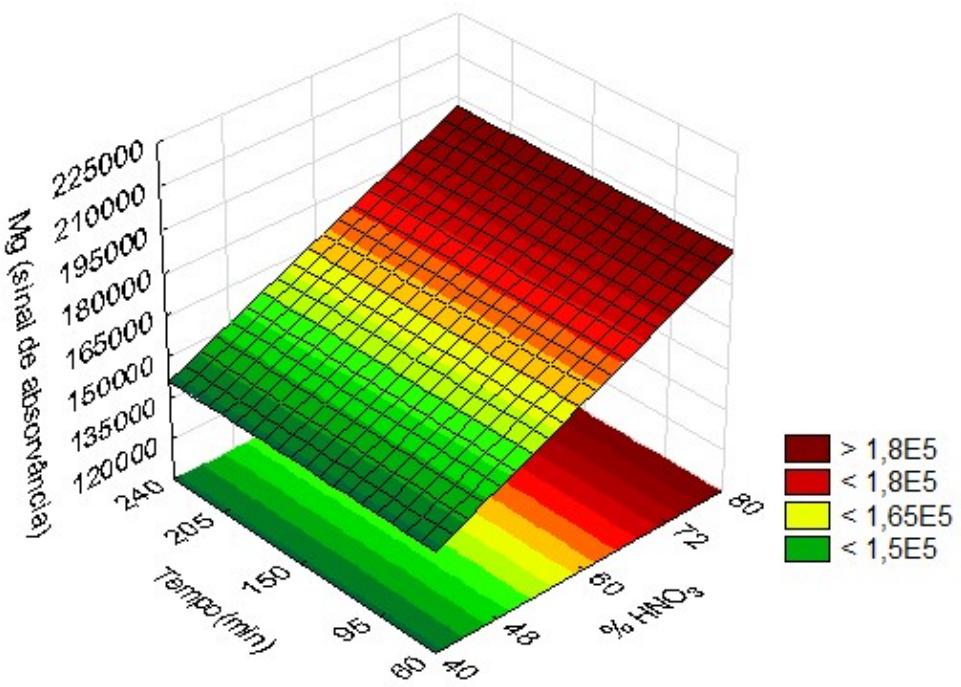


Figura 7. Gráficos de superfície de resposta em função do sinal analítico do Mg (tx%Ac)

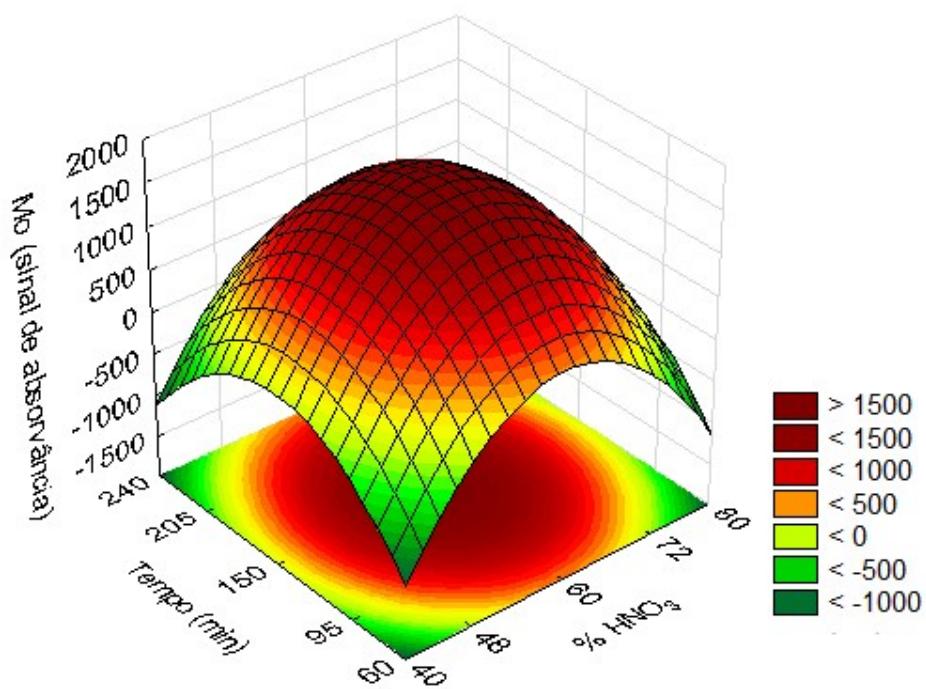


Figura 8. Gráficos de superfície de resposta em função do sinal analítico do Mo (tx%Ac)

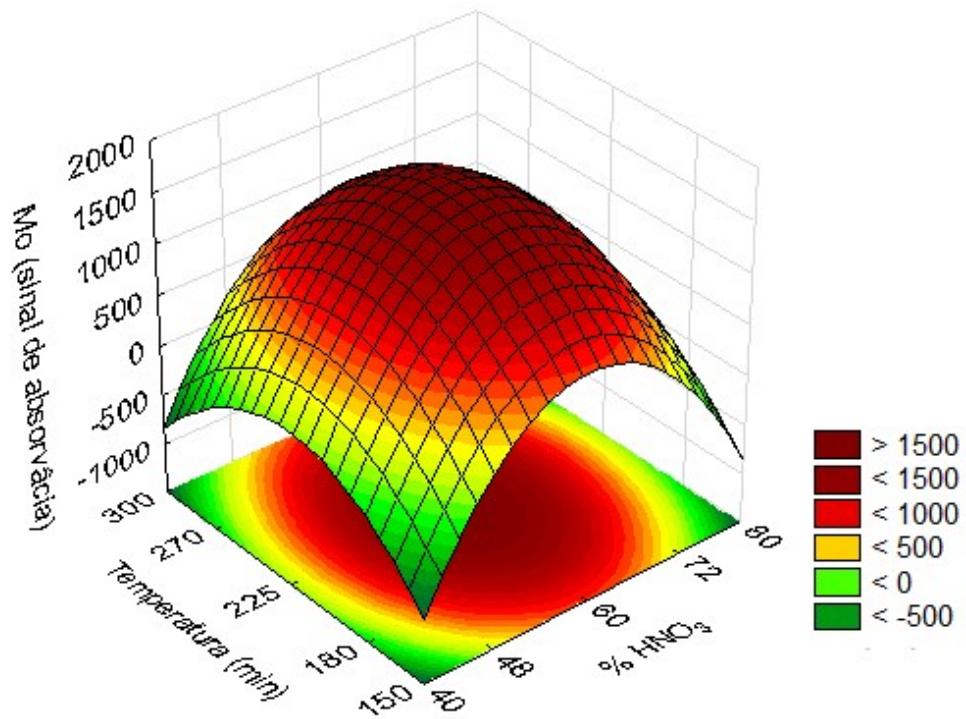


Figura 9. Gráficos de superfície de resposta em função do sinal analítico do Mo (Tx%Ac)

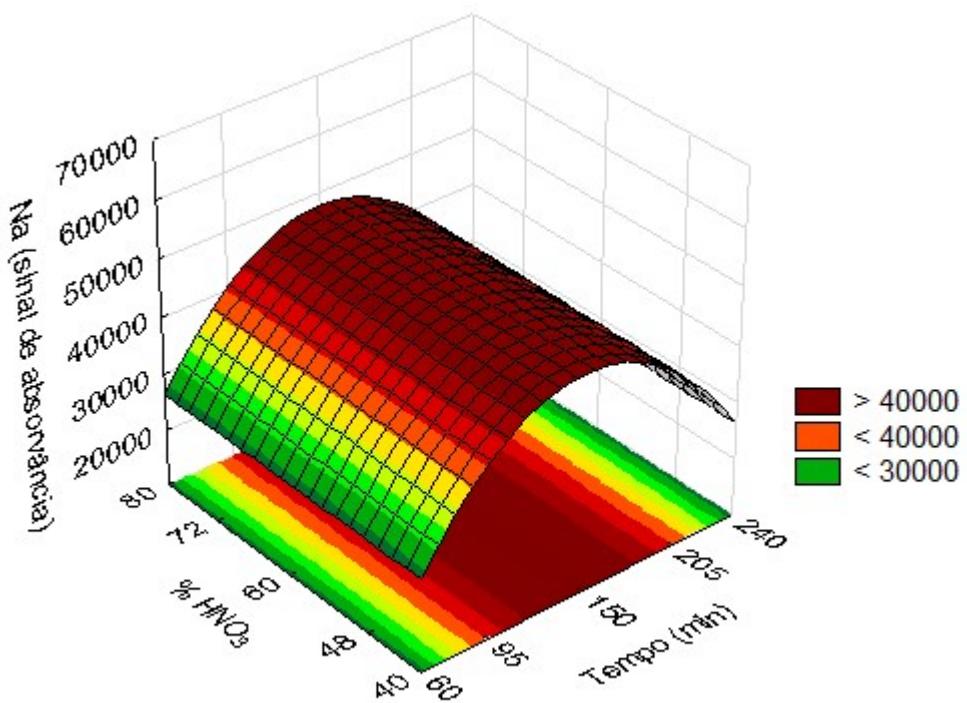


Figura 10. Gráficos de superfície de resposta em função do sinal analítico do Na (%Acxt)

Após de observar os gráficos de superfície de resposta obtidos para os analitos em estudos, pôde-se chegar a uma condição compromisso de preparo de amostra, sendo esta satisfatória para realizar a determinação dos quatro elementos analisados. Dessa forma, a temperatura foi fixada em 225 °C, valor do ponto central, visto que esta variável só foi significativa para o Mo. O tempo foi definido em 205 min, em razão de que esta variável foi significativa para dois dos três elementos analisados, sendo que para o Na e o Mo os melhores resultados foram para valores próximos ao ponto central e para o Fe os melhores resultados foram nas extremidades, em razão disso foi escolhido o ponto intermediário entre a extremidade de maior valor e ponto central, a extremidade de menor valor foi descartada pela possibilidade de um curto período de tempo de decomposição não ser suficiente para os demais elementos. A % HNO₃ foi fixada em 80 %, que corresponde a 3,6 mL de HNO₃ e 1,4 mL de H₂SO₄, pois, os melhores resultados para o Mg foram obtidos nessa extremidade, e embora o Mo tenha apresentado melhores resultados

próximos ao ponto central, essa condição de % HNO₃ ainda gera bons resultados.

O estudo estatístico desenvolvido, mostrou-se uma importante ferramenta para a etapa de preparo de amostras, tendo em vista que possibilitou a obtenção de uma mesma condição para diversos elementos, proporcionou o uso de temperaturas mais baixas, e assegurou qualidade aos resultados obtidos. O uso do DCCR ainda possibilitou realizar um número reduzido de ensaios, comparado aos testes univariados ou a combinação de todas as variáveis estudadas.

5.2 Parâmetros de mérito

Os parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, e Ti em amostras de casca de arroz e cinzas de casca de arroz por MIP OES a partir da metodologia proposta estão apresentados na Tabela 6. Como é possível observar, as curvas de calibração para todos os analitos em estudo mostraram bons coeficientes de correlação linear, com R > 0,999, bem como apresentaram limites de detecção (LDs) e sensibilidades adequadas para atender ao objetivo que o trabalho se propõe.

Tabela 6. Parâmetros de Mérito para de Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, e Ti por MIP OES em casca e cinzas de casca de arroz

Analito	Faixa Linear (mg L ⁻¹)	a (L mg ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)	LD* (mg kg ⁻¹)	R
Al	0,5 - 5	42700,06	0,0020	0,0797	0,99984
Cd	0,5 - 5	37900,66	0,0332	1,3296	0,99906
Cu	0,5 - 5	220491,30	0,0020	0,0810	0,99985
Fe	0,5 - 5	14735,51	0,0103	0,4111	0,99995
Mg	0,5 - 5	286635,50	0,0011	0,0444	0,99975
Mn	0,5 - 5	51361,43	0,0016	0,0634	0,99997
Mo	0,5 - 5	44443,96	0,0065	0,2588	0,99996
Na	0,5 - 5	594870,46	0,0250	0,9996	0,99964
Ni	0,5 - 5	32078,54	0,0608	2,4340	0,99997
Ti	0,5 - 5	53018,66	0,0623	2,4904	0,99997

a: coeficiente angular da curva; LD: Limite de detecção do instrumento; LD*: Limite de detecção do método; R: coeficiente da curva de calibração.

5.3 Validação do método proposto e aplicação das condições otimizadas

Com o objetivo de avaliar a exatidão da método proposto, testes de adição e recuperação dos analitos foram realizados utilizando amostras de casca e cinza da casca de arroz fortificadas e não fortificadas com os analitos de interesse. Nestes testes foram estudados dois pontos de adição de analito, 0,25 e 0,5 mg L⁻¹. Como citado anteriormente, foi necessário uma diluição de todas as amostras para que a acidez presente não ocasionasse danos ao equipamento, sendo assim, a quantidade adicionada passou a ser 0,5 e 1,0 mg L⁻¹, para diluição de 2 vezes e 1,25 e 2,5 ppm, para as diluições de 5 vezes. A diluição de 5 vezes se fez necessária, visto que alguns analitos apresentaram resultados de concentração acima da faixa de trabalho estabelecida, necessitando de uma maior diluição das amostras para a análise. Os resultados dos testes de adição e recuperação para as amostras de casca e cinzas da casca de arroz estão descritos nas Tabela 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7. Concentrações obtidas em mg L^{-1} de Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, e Ti em casca de arroz, média da concentração em $\text{mg L}^{-1} \pm$ desvio (RSD) e % de recuperação

Amostras de casca de arroz			
Elemento	Concentração de analito adicionada	média \pm desvio padrão (RSD)	Recuperação (%)
Al	Sem adição	$0,41 \pm 0,04$ (9,7)	
	Com adição de 0,5	$0,86 \pm 0,02$ (2,3)	95
	Com adição de 1,0	$1,57 \pm 0,07$ (4,5)	111
Cd	Sem adição	< LD	
	Com adição de 1,25	$1,30 \pm 0,12$ (9,2)	104
	Com adição de 2,5	$2,72 \pm 0,01$ (0,4)	109
Cu	Sem adição	< LD	
	Com adição de 0,5	$0,49 \pm 0,01$ (2,0)	98
	Com adição de 1,0	$1,11 \pm 0,04$ (3,6)	111
Fe	Sem adição	$9,41 \pm 0,28$ (3,0)	
	Com adição de 1,25	$12,26 \pm 0,87$ (7,1)	115
	Com adição de 2,5	$11,99 \pm 0,69$ (5,8)	101
Mg	Sem adição	$2,14 \pm 0,09$ (4,2)	
	Com adição de 1,25	$3,54 \pm 0,13$ (3,7)	104
	Com adição de 2,5	$4,58 \pm 0,22$ (4,8)	98
Mn	Sem adição	$1,28 \pm 0,03$ (2,3)	
	Com adição de 0,5	$1,61 \pm 0,13$ (8,1)	90
	Com adição de 1,0	$2,22 \pm 0,02$ (0,9)	97
Mo	Sem adição	< LD	
	Com adição de 1,25	$1,42 \pm 0,10$ (7,0)	114
	Com adição de 2,5	$2,50 \pm 0,07$ (2,8)	100
Na	Sem adição	$0,32 \pm 0,03$ (9,4)	
	Com adição de 0,5	$0,67 \pm 0,04$ (6,0)	82
	Com adição de 1,0	$1,40 \pm 0,12$ (8,6)	106
Ni	Sem adição	$1,16 \pm 0,04$ (3,4)	
	Com adição de 1,25	$2,32 \pm 0,03$ (1,3)	96
	Com adição de 2,5	$4,07 \pm 0,02$ (0,5)	110
Ti	Sem adição	< LD	
	Com adição de 0,5	$0,48 \pm 0,04$ (8,3)	96
	Com adição de 1,0	$1,09 \pm 0,07$ (6,4)	109

Tabela 8. Concentrações obtidas em mg L^{-1} de Mg, Mo, Na, Fe, Cd, Cu, Ti, Ni, Co, Al e Li em cinzas de casca de arroz, média em $\text{mg L}^{-1} \pm$ desvio (RSD) e % de recuperação

Amostras de casca de arroz			
Elemento	Concentração de analito adicionada	média \pm desvio padrão (RSD)	Recuperação (%)
Al	Sem adição	$0,60 \pm 0,01$ (1,7)	
	Com adição de 1,25	$1,91 \pm 0,01$ (0,5)	103
	Com adição de 2,5	$3,71 \pm 0,01$ (0,3)	120
Cd	Sem adição	< LD	
	Com adição de 1,25	$1,23 \pm 0,03$ (2,4)	98
	Com adição de 2,5	$2,51 \pm 0,02$ (0,8)	100
Cu	Sem adição	$0,21 \pm 0,01$ (4,8)	
	Com adição de 1,25	$1,20 \pm 0,03$ (2,5)	82
	Com adição de 2,5	$2,49 \pm 0,13$ (5,2)	92
Fe	Sem adição	$3,24 \pm 0,07$ (2,2)	
	Com adição de 1,25	$4,44 \pm 0,13$ (3,0)	99
	Com adição de 2,5	$6,04 \pm 0,19$ (3,1)	105
Mg	Sem adição	$11,73 \pm 0,03$ (0,3)	
	Com adição de 1,25	$12,83 \pm 0,06$ (0,5)	99
	Com adição de 2,5	$14,78 \pm 0,50$ (3,4)	104
Mn	Sem adição	$5,75 \pm 0,04$ (0,7)	
	Com adição de 1,25	$7,02 \pm 0,07$ (1,0)	100
	Com adição de 2,5	$9,18 \pm 0,19$ (2,1)	111
Mo	Sem adição	< LD	
	Com adição de 1,25	$1,02 \pm 0,04$ (3,9)	82
	Com adição de 2,5	$2,2 \pm 0,01$ (0,5)	88
Na	Sem adição	$5,80 \pm 0,06$ (1,0)	
	Com adição de 1,25	$7,59 \pm 0,31$ (4,1)	108
	Com adição de 2,5	$9,15 \pm 0,33$ (3,6)	110
Ni	Sem adição	< LD	
	Com adição de 1,25	$1,13 \pm 0,04$ (3,5)	90
	Com adição de 2,5	$2,26 \pm 0,11$ (4,9)	90
Ti	Sem adição	< LD	
	Com adição de 1,25	$1,20 \pm 0,06$ (5,0)	96
	Com adição de 2,5	$2,41 \pm 0,07$ (2,9)	96

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, pode-se verificar uma faixa de recuperação dos respectivos analitos para as amostras de casca de arroz que variou de 82 a 115 % com valores de desvio padrão relativo (RSDs) inferiores a 10 %, o que comprova a exatidão do método proposto, bem como uma precisão adequada, tendo em vista a boa reproducibilidade dos resultados. Cabe salientar que, o método proposto também se mostrou eficiente para a determinação dos analitos de interesse quando aplicado a amostras de cinzas de casca de arroz (Tabela 8), onde os valores de recuperação dos analitos variaram de 82 a 120 %, com RSDs inferiores a 6 %.

Assim, podemos dizer que o sistema de decomposição sob refluxo apresentou eficiência na decomposição das amostras de casca e cinzas de casca de arroz possibilitando a subsequente determinação dos analitos. É importante ressaltar que, esta eficiência no processo de preparo das amostras está diretamente relacionada à zona de baixa temperatura do dedo frio, a qual é responsável pela condensação dos vapores gerados, aumentando a capacidade de decomposição (ORESTE¹ et al., 2013)

Através dos resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8, também foi possível verificar a aplicabilidade do sistema de decomposição proposto para determinação de elementos voláteis, devido aos bons percentuais de recuperação obtidos para o Cd em ambas as amostras. Por se tratar de um sistema semifechado, certamente, na superfície do dedo frio, é gerada uma película fina de nitratos (decorrente da decomposição com o ácido nítrico), que permite a absorção dos analitos (ORESTE¹ et. al., 2013)

De acordo com a normativa vigente da ABNT, que classifica as cascas de arroz, bem como as cinzas como resíduos e com base nos resultados de concentração obtidos para estas amostras (Tabelas 7 e 8), pôde-se verificar que as concentrações de Cd, Cu e Na ficaram abaixo dos limites máximos permitidos. No entanto, as concentrações de Fe tanto para casca de arroz (9,41 mg L⁻¹), quanto para cinzas (3,24 mg L⁻¹), foram superiores ao limite permitido que é de 0,3 mg L⁻¹. Concentrações acima do permitido também foram obtidas para Mn (casca de arroz (1,28 mg L⁻¹)/cinzas (5,75 mg L⁻¹) e Al

(casca de arroz ($0,41 \text{ mg L}^{-1}$)/cinzas ($0,60 \text{ mg L}^{-1}$), sendo que os limites para estes elementos são de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para o Mn e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ para o Al, o que classifica estas matrizes pela normativa como sendo, resíduos sólidos (ABNT, 2004).

Os valores de concentração acima do limite estabelecido pela norma corroboram a importância do conhecimento e monitoramento das concentrações de metais presentes nestas matrizes, a fim de evitar possíveis problemas ambientais que possam ser causados quando estas são descartadas como resíduo.

Tendo em vista que os resultados obtidos no teste de adição e recuperação apontaram boa exatidão e precisão, além de baixos limites de detecção do método como mostra a Tabela 6, a mesma condição foi aplicada em todas amostras de casca e cinza da casca de arroz. Como é possível observar nas Tabelas 9 e 10, respectivamente.

Tabela 9. Concentrações obtidas em mg Kg⁻¹ de Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, e Ti em amostras de casca de arroz , média ± desvio (RSD)

Amostras	Elementos				
	Al	Cd	Cu	Fe	Mg
Empresa 1					
1º dia	14,10 ± 0,99 (7,0)	<LD	4,07 ± 0,34 (8,4)	259,61 ± 17,57 (6,8)	64,55 ± 3,33 (5,2)
2º dia	8,7 ± 0,10 (1,1)	<LD	1,30 ± 0,04 (3,1)	239,53 ± 5,33 (2,2)	78,26 ± 2,62 (3,3)
3º dia	15,94 ± 0,77 (4,8)	<LD	2,75 ± 0,11 (4,0)	250,41 ± 8,22 (3,3)	72,88 ± 2,22 (3,0)
4º dia	11,10 ± 0,42 (3,8)	<LD	1,72 ± 0,09 (5,2)	241,99 ± 8,69 (3,6)	75,17 ± 6,02 (8,0)
5º dia	13,08 ± 0,75 (5,7)	<LD	8,61 ± 0,14 (1,6)	312,68 ± 8,03 (2,6)	69,11 ± 3,80 (5,5)
Empresa 2					
1º dia	9,10 ± 0,50 (5,5)	<LD	<LD	228,90 ± 15,35 (6,7)	58,81 ± 3,06 (5,2)
2º dia	9,32 ± 0,10 (1,1)	<LD	<LD	103,36 ± 3,20 (3,1)	87,18 ± 3,01 (3,5)
3º dia	8,55 ± 0,11 (1,3)	<LD	<LD	86,13 ± 0,17 (0,2)	90,17 ± 1,12 (1,2)
4º dia	11,87 ± 0,92 (7,8)	<LD	<LD	107,62 ± 0,63 (0,6)	83,69 ± 1,27 (1,5)
5º dia	18,35 ± 0,82 (4,5)	<LD	<LD	82,71 ± 0,77 (0,9)	82,12 ± 1,90 (2,3)
Empresa 3					
1º dia	10,29 ± 0,28 (2,7)	<LD	<LD	85,88 ± 5,35 (6,2)	115,89 ± 3,53 (3,0)
2º dia	33,48 ± 0,91 (2,7)	<LD	<LD	149,39 ± 1,60 (1,1)	100,09 ± 1,61 (1,6)
3º dia	8,52 ± 0,81 (9,5)	<LD	<LD	104,90 ± 6,98 (6,7)	124,74 ± 8,15 (6,5)
4º dia	11,60 ± 0,41 (3,5)	<LD	<LD	122,09 ± 11,55 (9,5)	111,56 ± 3,84 (3,4)
5º dia	14,28 ± 0,92 (6,4)	<LD	<LD	103,97 ± 3,10 (3,0)	118,80 ± 3,07 (2,6)

Amostras	Elementos					Ti
	Mn	Mo	Na	Ni		
Empresa 1						
1º dia	46,98 ± 3,12 (6,6)	<LD	26,22 ± 1,13 (4,3)	29,26 ± 1,50 (5,1)	<LD	
2º dia	47,96 ± 1,27 (2,6)	<LD	27,79 ± 1,14 (4,1)	27,27 ± 0,72 (2,6)	<LD	
3º dia	46,52 ± 0,57 (1,2)	<LD	25,87 ± 0,50 (1,9)	25,71 ± 0,55 (2,1)	<LD	
4º dia	48,68 ± 1,97 (4,1)	<LD	28,22 ± 0,87 (3,1)	27,83 ± 0,93 (3,3)	<LD	
5º dia	50,56 ± 2,65 (5,2)	<LD	27,17 ± 1,25 (4,6)	36,48 ± 1,11 (3,0)	<LD	
Empresa 2						
1º dia	32,08 ± 1,40 (4,4)	<LD	14,25 ± 1,05 (7,4)	<LD	3,39 ± 0,16 (4,7)	
2º dia	35,43 ± 1,45 (4,1)	<LD	14,14 ± 0,96 (6,8)	<LD	4,38 ± 0,24 (5,5)	
3º dia	31,41 ± 1,67 (5,3)	<LD	16,21 ± 1,15 (7,1)	<LD	4,14 ± 0,43 (10,4)	
4º dia	37,52 ± 1,65 (4,4)	<LD	18,11 ± 1,04 (5,7)	<LD	4,64 ± 0,23 (5,0)	
5º dia	39,84 ± 2,86 (7,2)	<LD	16,68 ± 1,07 (6,4)	<LD	5,65 ± 0,42 (7,4)	
Empresa 3						
1º dia	47,71 ± 1,66 (3,5)	<LD	29,80 ± 0,83 (2,8)	<LD	11,45 ± 0,56 (4,9)	
2º dia	50,62 ± 1,30 (2,6)	<LD	28,90 ± 0,39 (1,3)	<LD	9,04 ± 0,40 (4,4)	
3º dia	46,40 ± 4,48 (9,7)	<LD	29,39 ± 0,82 (2,8)	<LD	10,87 ± 1,05 (9,7)	
4º dia	45,24 ± 4,33 (9,6)	<LD	26,77 ± 1,31 (4,9)	<LD	24,68 ± 0,33 (1,3)	
5º dia	48,27 ± 2,76 (5,7)	<LD	29,66 ± 1,65 (5,6)	<LD	140,18 ± 1,30 (9,2)	

Tabela 10. Concentrações obtidas em mg Kg⁻¹ de Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, e Ti em amostras de cinzas de casca de arroz, média ± desvio (RSD)

Amostras	Elementos				
	Al	Cd	Cu	Fe	Mg
Empresa 1					
1º dia	15,77 ± 6,06 (3,9)	<LD	1,09 ± 0,10 (9,2)	92,43 ± 2,50 (2,7)	226,70 ± 1,74 (0,8)
2º dia	13,55 ± 1,15 (8,5)	<LD	0,95 ± 0,04 (4,2)	61,10 ± 1,58 (2,6)	228,28 ± 3,65 (1,6)
3º dia	12,50 ± 0,91 (7,3)	<LD	0,98 ± 0,02 (2,0)	61,14 ± 2,79 (4,6)	228,42 ± 2,06 (0,9)
4º dia	13,55 ± 1,25 (9,2)	<LD	0,94 ± 0,10 (10,6)	70,29 ± 4,89 (7,0)	217,80 ± 1,71 (0,8)
5º dia	13,58 ± 0,67 (4,9)	<LD	0,96 ± 0,06 (6,3)	57,35 ± 4,04 (7,0)	218,36 ± 1,45 (0,7)
Empresa 2					
1º dia	47,38 ± 1,18 (2,5)	<LD	14,31 ± 0,16 (1,1)	201,93 ± 5,41 (2,7)	589,61 ± 22,30 (3,8)
2º dia	49,41 ± 4,25 (8,6)	<LD	14,35 ± 0,23 (1,6)	205,82 ± 12,63 (6,1)	576,94 ± 7,09 (1,2)
3º dia	44,02 ± 0,86 (2,0)	<LD	12,26 ± 0,21 (1,7)	196,52 ± 5,41 (2,8)	587,72 ± 5,62 (1,0)
4º dia	50,08 ± 2,90 (5,8)	<LD	15,37 ± 0,45 (3,0)	214,92 ± 5,41 (2,5)	580,72 ± 3,99 (0,7)
5º dia	44,10 ± 1,60 (3,6)	<LD	12,88 ± 0,27 (2,1)	201,89 ± 5,33 (2,6)	586,91 ± 3,15 (0,5)
Empresa 3					
1º dia	6,87 ± 0,28 (4,1)	<LD	1,42 ± 0,04 (2,8)	45,55 ± 2,08 (4,6)	160,53 ± 6,92 (4,3)
2º dia	7,39 ± 0,71 (9,6)	<LD	1,36 ± 0,06 (4,4)	56,59 ± 4,43 (7,8)	149,15 ± 2,32 (1,6)
3º dia	5,09 ± 0,19 (3,7)	<LD	1,35 ± 0,09 (6,7)	57,64 ± 3,19 (5,5)	160,79 ± 5,39 (3,4)
4º dia	5,88 ± 0,28 (4,8)	<LD	1,29 ± 0,03 (2,3)	43,98 ± 1,53 (3,5)	152,70 ± 4,68 (3,1)
5º dia	6,62 ± 0,37 (5,6)	<LD	1,31 ± 0,06 (4,6)	41,21 ± 1,40 (3,4)	157,65 ± 3,45 (2,2)

Amostras	Elementos				
	Mn	Mo	Na	Ni	Ti
Empresa 1					
1º dia	126,99 ± 1,24 (0,98)	<LD	81,06 ± 3,13 (3,9)	3,02 ± 0,12 (4,0)	6,21 ± 0,36 (5,8)
2º dia	126,26 ± 1,14 (0,9)	<LD	81,47 ± 2,19 (2,7)	3,60 ± 0,22 (6,1)	5,81 ± 0,54 (9,3)
3º dia	125,63 ± 1,33 (1,1)	<LD	77,90 ± 2,41 (3,1)	3,58 ± 0,09 (2,5)	5,09 ± 0,23 (4,5)
4º dia	120,30 ± 2,39 (2,0)	<LD	76,57 ± 1,49 (1,9)	4,89 ± 0,38 (7,8)	4,19 ± 0,42 (10,0)
5º dia	117,27 ± 1,26 (1,1)	<LD	76,23 ± 3,94 (5,2)	3,62 ± 0,05 (1,4)	4,25 ± 0,23 (5,4)
Empresa 2					
1º dia	371,07 ± 5,29 (1,4)	0,92 ± 0,04 (4,3)	406,08 ± 3,28 (0,8)	<LD	6,59 ± 0,03 (0,5)
2º dia	374,83 ± 2,59 (0,7)	0,93 ± 0,02 (2,2)	413,39 ± 7,71 (1,9)	<LD	6,60 ± 0,09 (1,4)
3º dia	295,32 ± 2,64 (0,9)	0,60 ± 0,02 (3,3)	382,73 ± 3,76 (1,0)	<LD	7,74 ± 0,55 (7,1)
4º dia	395,60 ± 10,33 (2,6)	0,90 ± 0,01 (1,1)	409,40 ± 14,37 (3,5)	<LD	10,29 ± 1,01 (9,8)
5º dia	309,65 ± 8,22 (2,7)	0,63 ± 0,03 (4,8)	400,09 ± 9,35 (2,3)	<LD	9,02 ± 0,31 (3,4)
Empresa 3					
1º dia	67,54 ± 1,96 (2,9)	<LD	77,58 ± 3,20 (4,1)	<LD	6,36 ± 0,43 (6,8)
2º dia	63,05 ± 0,81 (1,3)	<LD	76,16 ± 2,35 (3,1)	<LD	5,99 ± 0,11 (1,8)
3º dia	66,71 ± 2,67 (4,0)	<LD	80,47 ± 1,55 (1,9)	<LD	6,16 ± 0,10 (1,6)
4º dia	65,09 ± 1,44 (2,2)	<LD	78,35 ± 3,13 (4,0)	<LD	6,35 ± 0,31 (4,9)
5º dia	65,85 ± 2,17 (3,3)	<LD	99,15 ± 12,64 (12,7)	<LD	6,48 ± 0,13 (2,0)

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 9 e 10, foi possível observar pouca variação em relação a concentração dos analitos, tanto para as amostras de casca, como para as amostras de cinzas nos diferentes dias de coleta de cada empresa. No entanto, não houve um padrão de comportamento, quando comparado os resultados de concentração obtidos para os respectivos analitos entre as amostras de casca e cinzas de casca de arroz, já que alguns apresentaram aumento na concentração e outros tiveram suas concentrações consideravelmente diminuídas.

Concentrações maiores em relação as amostras de cinzas, comparadas as amostras de casca, pode ser resultado da incorporação do analito por meio do sistema utilizado durante o processo de queima da casca de arroz ou no período de estocagem das cinzas resultantes. Concentrações menores nas amostras de cinzas, estão diretamente relacionadas com as perdas de elementos por volatilização, tendo em vista que, durante o processo de queima da casca de arroz temperaturas superiores a 500 °C são aplicadas, e assim perdas significativas de alguns elementos durante este processo são justificadas (KRUG, 2008).

Com base nos resultados apresentados nas respectivas tabelas, verifica-se que o resíduo final do processo de queima da casca de arroz apresenta concentrações consideráveis de Fe, Mg e Mn o que vem a contribuir com a possível aplicação deste resíduo na agricultura como adubo do solo, tendo em vista que estes nutrientes são essenciais para o bom desenvolvimento dos seres vivos (RIGAU, 1960; DAROLT & OSAKI, 1989).

Cabe salientar que, a caracterização elementar destas amostras, é de grande importância, o que vem a colaborar de forma significativa no destino destes resíduos.

6. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos foi possível observar que o método proposto de decomposição ácida com sistema de refluxo utilizado para o preparo das amostras de casca e cinzas de casca de arroz apresentou-se como um método eficiente, seguro e simples, apresentando exatidão e precisão adequadas para a análise de Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, e Ti por MIP OES. Sendo assim, uma alternativa promissora aos métodos convencionais de análise. Os valores de recuperação encontrados para ambas as amostras confirmam a exatidão do método. A utilização do planejamento estatístico durante o processo de decomposição das amostras possibilitou, com um número menor de ensaios, uma avaliação mais eficiente em relação aos fatores estudados, auxiliando na otimização das condições de trabalho. Com base no cenário atual, aonde a casca de arroz vem sendo amplamente empregada como fonte de energia, gerando as cinzas como subproduto, a caracterização elementar dessas matrizes vêm auxiliar as empresas em relação ao destino deste resíduo, bem como ao aproveitamento adequado de matéria-prima, o que irá resultar em benefícios em relação ao processo de conservação ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (EBC), N. D. (2012). *Cenários e perspectivas no desenvolvimento fontes renováveis de energia no Brasil*.
- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) – NBR 10004 – Resíduos Sólidos: Classificação; Rio de Janeiro, 2004.
- AGILENT, T. (2011). Analitica Latin America.
- BAIRD, C. (2002). *Química Ambiental*. 2 ed. Porto Alegre: Bookman.
- Brasil, M. d. (2011). *Plano Decenal de Expansão de Energia 2020 / Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Enaergética*. Acesso em 20 de Janeiro de 2017, disponível em Empresa de Pesquisa Energética: <http://www.epe.gov.br/pdee/forms/epeestudo.aspx>
- COSTA, L. M., KORN, M. D., & CASTRO, J. T. (2006). Planejamento fatorial aplicado à digestão de amostras de feijão assistida por. *Química Nova* , 149.
- DAROLT, M. R., & OSAKI, F. (1989). Efeito da cinza de caeira de cal sobre a produção da aveia preta, no comportamento de alguns nutrientes. *Calagem & Adubação* , 33.
- de OLIVEIRA, R. M., ANTUNES, A. C., VIEIRA, M. A., MEDINA, A. L., & RIBEIRO, A. S. (2016). Evaluation of sample preparation methods for the determination of As, Cd, Pb, and Se in rice samples by GF AAS. *Microchem. J.* , p. 402.
- EMBRAPA SOLOS. (Dezembro de 2000). Circular técnica n° 6 . *Métodos de análise de tecidos vegetais* .
- FENG, Q., LIN, Q., GONG, F., i SUGITA, S., & SHOYA, M. (19 de June de 2004). Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* , p. 1.
- FERNANDES, A. (2006). *Síntese de Zeólita e Wolastonita a partir de cinza de casca de arroz*. Universidade de São Paulo, Tese (Doutorado em Engenharia). USP, São Paulo, SP.
- FERREIRA, C. S. (2005). *Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza da casca de arroz*. Universidade Federal de Santa Catarica, Dissertação de mestrado.
- FERREIRA, S., SILVA, L. O., DE SANTANA, F. A., JUNIOR, M. M., MATOS, G., & DOS SANTOS, W. N. (2013). A review of reflux systems using cold finger for samples preparation in the determination of volatile elements. *Microchem. J.* , p. 307.
- FILGUEIRAS, A., CAPELO, J., LAVILLA, I., & BENDICHO, C. (November de 2000). Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted

digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* , p. 433.

FOLETO, E. L., HOFFMANN, R., HOFFMANN, R. S., PORTUGAL Jr, U. L., & JAHN, S. L. (2005). Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Química Nova* , 28 (6), 1055-1060.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL (FEPAM). (Fevereiro de 2016). *Gestão de resíduos caracterizados como casca de arroz e cinzas resultantes do processo de queima da casca*. Acesso em 20 de Janeiro de 2017, disponível em http://www.fepam.rs.gov.br/central/diretrizes/Diretr_Tec_02_2011.pdf

FURTADO, S. M., SCHEIBE, L. F., & LOPES, L. J. (2000). Rizicultura e poluição por metais pesados na bacia hidrográfica do Rio D'uma - SC. *Revista Geográfica* , 5.

GERONDI, F. (2012). *Ampliação do uso da técnica de espectrometria de absorção atômica utilizando tubo metálico na chama para determinação de prata*. Dissertação (Mestrado em Química, na Área de Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GRATÃO, P. L., MONTEIRO, C. C., TEZOTTO, R. F., ALVES, L. R., PETERS, L. P., & AZEVEDO, R. A. (2015). Cadmium stress antioxidant responses and root-to-shoot communication in grafted tomato plants. *Biometals* , 803.

HOENING, M., & HOEYWEGHEN, P. V. (1986). Alternative to solid sampling for trace metal determination by platform electrothermal atomic absorption spectrometry: direct dispensing of powdered samples suspended in liquid medium. *Anal. Chem.* , 2614.

JANKOWSKI, K. J., & RESZKE, E. (2010). Microwave induced plasma analytical spectrometry. *Royal Society of Chemistry* .

JIN, S., & CHEN, H. (2007). Near-infrared analysis of the chemical composition of rice straw. *Industrial Crops and Products* , 207.

KIELING, A. G. (2009). *Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - UNISSINOS. São Leopoldo, RS.

KRUG, F. J. (2008). *Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar* (1 ed.). (F.J.Krug, Ed.) Piracicaba.

LI, W., SIMMONS, P., SHRADER, D., HERRMAN, T. J., & DAI, S. Y. (August de 2013). Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer. *Talanta* , 43.

LIM, J. S., MANAN, Z. A., ALWI, S. R., & HASHIM, H. (2012). A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 3084.

LIMA, C. V. (2012). *Elementos-traço em solos, águas e plantas de arroz irrigado do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: Tese de Doutorado - Doutorado em Ciências do solo, UFRGS.

LIMA, C. V., & MEURER, E. J. (2013). Elementos-traço no solo, nas águas e nas plantas de uma lavoura de arroz irrigado do rio grande do sul. *Revista de Estudos Ambientais* , 20.

MELO, L. C., & SILVA, C. A. (2008). Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes. *Quim. Nova* , 556.

METHOD 3050B - ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, AND SOILS. (Dcember de 1996). Acesso em 02 de fevereiro de 2016, disponível em United States Environmental Protection Agency:
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. (s.d.). *Ministério da agricultura - Arroz*. Acesso em 28 de fevereiro de 2016, disponível em Ministério da agricultura:
<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>

MINISTÉRIO DA SAÚDE, *Parecer do Ministério da Saúde sobre a proposta de revisão da resolução nº 257 de 30 de junho de 1999 do conselho nacional do meio ambiente, que trata do gerenciamento de pilhas e baterias no território nacional. 2008*. Disponível em: Acesso em 03 de Jul de 2016, disponível em PARECER TÉCNICO N° 070 CGV AM/SVS/MS/2008:
http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/0330EB12/ParecerTec070-08_MSaude.pdf

OKUMURA, F., & CAVALHEIRO, É. T. (2004). Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de química analítica. *Quim. Nova* , 832.

OLIVEIRA, E. (2003). Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. *Journal of Brazilian Chemical Society* , p. 174.

OLIZ, C. M., LOPES, E. R., MEDINA, A. L., NUNES, A. M., & RIBEIRO, A. S. (2016). Determinação de metais por técnicas de espectrometria atômica em amostras de carvão mineral e cinzas utilizando metodologia de superfície de resposta. *Quím. Nova* , 936.

ORESTE¹, E. Q., JESUS, A., OLIVEIRA, R. M., SILVA, M. M., VIEIRA, M. A., & RIBEIRO, A. S. (2013). New design of cold finger for sample preparation in open system: Determination of Hg in biological samples by CV-AAS. *Microchemical Journal*, 109, 5-9.

ORESTE², E. Q., OLIVEIRA, R. M., NUNES, A. M., VIEIRA, M. A., & RIBEIRO, A. S. (2013). Sample preparation methods for determination of Cd, Pb and Si in meat samples by GF AAS: Use of acid digestion associated with a cold finger apparatus versus solubilization methods. *Analytical Methods* , 1590.

PANDEY, A., SOCCOL, C. R., & MITCHELL, D. (2000). New developments in solid state fermentation: I-bioprocesses and products. *Process Biochemistry* , 1153.

PEQUENAS CENTRAIS DE BIOMASSA - *O resíduo como matéria-prima na geração descentralizada de energia.* (25 de Setembro de 2001). Acesso em 18 de Janeiro de 2016, disponível em ECOA: <http://riosvivos.org.br/canal.php?mat=259>.

PRUDÊNCIO Jr, L. R., SANTOS, S., & DAFICO, D. d. (s.d.). *Cinza da casca de arroz.* Acesso em 02 de jul de 2016, disponível em Coletânea Habitare - vol. 4 - Utilização de Resíduos na Construção Habitacional: <http://www.habitare.org.br/pdf/publicacoes/arquivos/132.pdf>

RIGAU, A. (1960). *Los Abonos - Su preparación y emplego.* barcelona: 2. ed.

SAGER, M. (1999). Environmental aspects of trace elements in coal combustion. *Tox. Environ. Chem.* , 159.

SANTOS, M. R., TIMBÓ, A. O., CARVALHO, A. P., & MORAIS, J. P. (2004). Avaliação de substratos e adubos orgânicos na climatização de plântulas de *Heliconia psittacorum*. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília , p. 1049.

SCHIAVO, D. (2007). *Estudo de interferências e aplicação para a determinação de metais em vinhos e sucos.* Dissertação (Mestrado em Ciências: Área de Concentração: Química Analítica) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

SCL Alimentos comercializa energia gerada na indústria. (26 de Outubro de 2015). Acesso em 17 de Dezembro de 2016, disponível em SCL: <http://www.slc.com.br/?p=701>

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., & NIEMAN, T. T. (2002). *Principios de análise instrumental.* 8.ed. Porto Alegre: Bookman.

SOUZA, A. O., PEREIRA, C. C., JADO, B. M., ORESTE, E. Q., VIEIRA, M. A., RIBEIRO, A. S., et al. (2015). DETERMINAÇÃO DE Cd E Pb EM AMOSTRAS DE GOMA XANTANA POR GF AAS. *Quím. Nova* , p. 209.

TÜZEN, M. (June de 2003). Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* , p. 289.

WALSH, A. (1955). The applications of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochimica Acta*, 7, 108.

WALTER, M., MARCHEZAN, E., & AVILA, L. A. (2008). Arroz: composição e características nutricionais. *Ciência Rural*, 38 (4), 1184-1192.

WELZ, B., & SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectrometry* (3° ed.). Weinheim: Wiley-VCH.

ZARCINAS, B., & Cartwright, B. &. (1987). Nitric acid digestion and multi-element analysis of plant material by inductively coupled plasma spectrometry. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* , p. 131.

ZUCCO, L., & BERALDO, A. (2008). Efeito da adição de cinza e casca de arroz em misturas cimento-casca de arroz. *Engenharia Agrícola*, 28, 217.