

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCAR)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO BASEADO EM
ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA
INDUZIDO POR MICRO-ONDAS PARA QUANTIFICAR SILÍCIO
EM CELULOSE DO TIPO KRAFT**

Valdemir Antônio de Camargo Rodrigues*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Souza Corrêa

*Vínculo Empregatício: Bracell

**São Carlos - SP
2023**

“Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você,
menos o seu conhecimento” (Albert Einstein)

“ Se te mostrares fraco no dia da angústia a sua força será pequena”

Pv 24.10

A Deus, minha esposa Luana e minha filha Rebeca.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, por proporcionar-me mais uma conclusão desta etapa da minha vida e por tudo que ele tem feito.

Agradeço a minha esposa Luana que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos difíceis da minha vida e sempre me apoio, a minha filha Rebeca que nasceu no meio deste trabalho e renovou todas as minhas forças para terminá-lo.

Agradeço aos meus pais e meus irmãos, por todos os ensinamentos que eles me proporcionaram, e todo o apoio que somente eles poderão me dar.

Agradeço em especial ao meu orientador o professor Dr. Daniel Souza Corrêa, pela sua paciência, atenção e dedicação junto a mim neste trabalho.

Agradeço a Bracell por me proporcionar a oportunidade de desenvolver este projeto junto a UFSCar.

Agradeço a minha coordenadora Glaucia Elene Severino Souza, pelo encorajamento no desenvolvimento desde projeto.

Agradeço a todos os meus amigos e companheiros de trabalho que ao longo da minha jornada me ajudaram sempre e estiveram comigo em todos os momentos desde trabalho, para que ele fosse realizado.

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

ABTCP - Associação Brasileira Técnicas de Celulose e Papel

ANOVA - Analysis of Variance

RGE - Royal Golden Eagle

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

NBR - Norma Brasileira

ISSO - International Organization for Standardization

AES - Atomic Emission Spectroscopy

MP-AES - Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

DPR - Desvio Padrão Relativo

DP - Desvio Padrão

CV - Coeficiente de Variação

CMD - Concentração Média Determinada

AOAC - Association of Official Agricultural Chemists

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

LQ - Limite de Quantificação

LD - Limite de Detecção

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Molécula de celobiose.....	01
Figura 2: Produção mundial de celulose.....	03
Figura 3: Processo de fabricação de celulose.....	05
Figura 4: Diagrama de níveis de energia de excitação e emissão dos átomos em uma fonte de plasma, onde a e b são estados excitados do átomo em seu estado fundamental; c corresponde ao estado fundamental do íon excitado ; d ao estado do íon excitado; e a emissão de energia do íon; f , g e h a emissão de energia.....	10
Figura 5: Sustentação do plasma gerado por micro-ondas.....	11
Figura 6: Configurações de uma fonte de plasma, axial e radial.....	13
Figura 7: Diagrama do processo de formação de átomos, moléculas e íons em um sistema contínuo de introdução de amostra.....	14
Figura 8: Representação de uma bomba peristáltica.....	15
Figura 9: Nebulizador e câmara ciclônica do MP-AES Agilent 4210, Bracell SP.....	16
Figura 10: Arranjo óptico do monocromador <i>Czerny-Turney</i>	17
Figura 11: Etapas de preparo das amostras para leitura.....	27
Figura 12: Composição das curvas analíticas e fortificada.....	28
Figura 13: Estrutura molecular do talco.....	30
Figura 14: Valores de porcentagem do SiO ₂ encontradas nos experimentos 1 e 2 e valor teórico da amostra de talco.....	34
Figura 15: Curvas de calibração obtidas na avaliação da linearidade com faixa de concentração entre 0,25 a 5,0 mg.L ⁻¹ , com suas respectivas equações e coeficientes de determinação (r ²).....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos métodos espectroscópicos atômicos.....	08
Tabela 2: Exemplos de critérios de aceitação para recuperação sugeridos.....	21
Tabela 3: Parâmetros avaliados na digestão das amostras de talco (Condições adaptadas da Metodologia de Ueng e colaboradores, 2005).....	25
Tabela 4: Condições de operação do MP-AES para determinação do silício.....	27
Tabela 5: Valores médios da porcentagem de SiO ₂ encontrada em cada experimento de digestão com e sem a adição de lantânio nas amostras.....	31
Tabela 6: Teste <i>F</i> para a variância entre as réplicas do experimento 1 e 2.....	31
Tabela 7: Resultados do teste <i>T</i> para ambos os experimentos.....	32
Tabela 8: Teste <i>T</i> para ambos os experimentos com adição do óxido de lantânio.....	32
Tabela 9: Teste <i>T</i> entre experimentos 1 e 2 com adição de lantânio versus resultado teórico.....	33
Tabela 10: Valores de intensidade média e concentração (mg.L ⁻¹) obtida através da equação da reta de ambas as curvas.....	37
Tabela 11: Tabelas ANOVA, Estatística de regressão, Resultados dos resíduos e probabilidade.....	38
Tabela 12: DPR avaliado para ensaios de precisão em três níveis diferentes de concentração.....	39
Tabela 13: Taxas de recuperação dos níveis avaliados.....	40
Tabela 14: Teor de Si ⁺⁴ encontrado nas amostras pelo método desenvolvido otimizado e validado nas três linhas de produção da Bracell-SP comparado ao método convencional segundo norma ABNT NBR ISO 776.....	41
Tabela 15: Resultados da avaliação das análises das três linhas de produção da Bracell-SP.....	41
Tabela 16: Avaliação das Linhas 2A e B.....	42

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO BASEADO EM ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS PARA QUANTIFICAR SILÍCIO EM CELULOSE DO TIPO KRAFT

A celulose é um material que está presente em diversos produtos consumidos pela sociedade diariamente, incluindo produtos têxteis, alimentícios, higiene pessoal e papéis. A indústria de celulose movimenta bilhões de reais por ano, gerando milhares de empregos diretos e indiretos, sendo, portanto, de grande relevância econômica para o país. O processo de fabricação da celulose vem se atualizando a cada ano, de modo a aumentar a produtividade com menos impacto ambiental. Assim são necessários novos métodos para otimizar o processo e gerar melhores resultados de seus produtos. O objetivo deste trabalho é desenvolver um novo método de análise para a quantificar o silício presente na celulose utilizando técnicas espectroscópicas, visando otimizar a dosagem do insumo que causa grande aumento deste elemento, tendo em vista que esta análise é atualmente realizada por método laborioso e lento. Especificamente, foi desenvolvido um método para quantificação do silício presente nas amostras de celulose utilizando a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), sendo a digestão das amostras realizada por digestor micro-ondas. Foi realizada a validação do método analítico, visando garantir a qualidade de resultados confiáveis em uma rotina de análise através da sua comparabilidade e rastreabilidade. O estudo utilizou o talco de silicato de magnésio como padrão de referência para avaliação da eficácia da metodologia de digestão das amostras de celulose. O valor da concentração de óxido de silício teórico foi de 59,9% e 59,8% encontrado em laboratório, utilizando o método proposto. A metodologia foi executada a partir dos parâmetros exigidos norma do INMETRO no DOC-CGRE-008, de agosto de 2016 garantindo assim a qualidade

e a precisão dos resultados obtidos. Os resultados mostraram um ganho no tempo de resposta da análise de silício com valores muito próximos entre o método desenvolvido e os resultados das análises convencionais.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A METHOD BASED ON MICROWAVE INDUCED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY TO QUANTIFY SILICON IN KRAFT PULP

Cellulose is a material that is present in several products consumed by society on a daily basis, including textile, food, personal hygiene and paper products. The pulp industry moves billions of reais per year, generating thousands of direct and indirect jobs, and is therefore of great economic importance for the country. The pulp manufacturing process has been updated every year, in order to increase productivity with less environmental impact. Thus, new methods are needed to optimize the process and generate better results from your products. The objective of this work is to develop a new analysis method to quantify the silicon present in cellulose using spectroscopic techniques, aiming to optimize the dosage of the input that causes a large increase in this element, considering that this analysis is currently carried out by a laborious and slow method. The new method developed reduces the time of inorganic analysis and thus enables better control of the input with potential impact on production costs. Specifically, in this project, a method was developed to quantify the silicon present in cellulose samples using microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES), with the digestion of the samples performed by a microwave digester. The validation of the analytical method was carried out, aiming to guarantee the quality of reliable results in an analysis routine through its comparability and traceability. The study used magnesium silicate talc as a reference standard for evaluating the effectiveness of the digestion methodology for cellulose samples. The theoretical silicon oxide concentration value was 59.9% and 59.8% found in the laboratory, using the proposed method. The methodology was performed based on the parameters required by the INMETRO standard in DOC-CGRE-008, of August 2016, thus guaranteeing the quality and the accuracy of the results

obtained. The results showed a gain in the response time of the silicon analysis with very close values between the developed method and the results of conventional analyses.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	CELULOSE: PRINCÍPIOS, APLICAÇÕES E MERCADO	1
1.2	PROCESSO DE PRODUÇÃO DA CELULOSE	3
1.3	QUALIDADE E CARACTERIZAÇÃO DA POLPA	6
2	A TÉCNICA ANALÍTICA	8
2.1	FUNDAMENTOS DA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA – AES	9
2.2	FONTE E CONFIGURAÇÃO DO PLASMA	10
2.3	SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRA	13
2.4	MONOCROMADOR	16
2.5	SISTEMA DE DETECÇÃO	17
3	VALIDAÇÃO	18
3.1	SELETIVIDADE	18
3.2	LINEARIDADE	19
3.3	PRECISÃO	19
3.4	EXATIDÃO	20
3.5	EFEITO MATRIZ	21
3.6	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)	22
3.7	LIMITE DE DETECÇÃO (LD)	22
4	MATERIAL E EQUIPAMENTOS	23
4.1	MATERIAIS	23
4.2	EQUIPAMENTOS	23
4.3	SOLUÇÕES	23
4.3.1	SOLUÇÃO PADRÃO DE SILÍCIO	23
4.3.2	SOLUÇÃO DE LANTÂNIO	24
4.3.3	OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA DE DIGESTÃO DAS AMOSTRAS DE TALCO COMO REFERÊNCIA	25
4.3.4	ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (MP-AES)	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	DIGESTÃO DAS AMOSTRAS	30

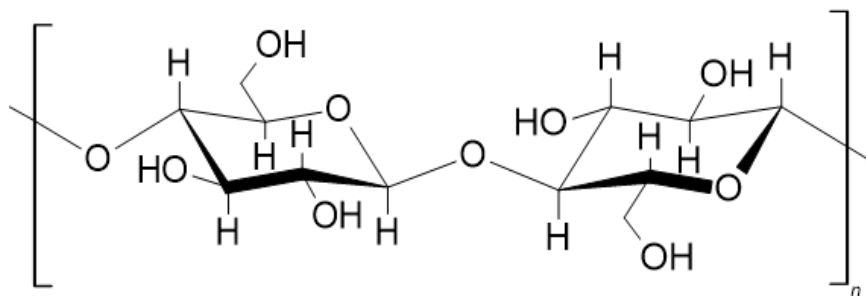
5.2	VALIDAÇÃO DO MÉTODO DESENVOLVIDO	35
5.2.1	SELETIVIDADE.....	35
5.2.2	LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO	35
5.2.3	LINEARIDADE E EFEITOS DE MATRIZ	36
5.2.4	PRECISÃO E EXATIDÃO.....	39
5.2.5	APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS	40
6	CONCLUSÕES.....	43
7	REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

1.1 CELULOSE: PRINCÍPIOS, APLICAÇÕES E MERCADO

A madeira tem como componentes majoritários a celulose, a hemiceluloses e a lignina (DALMEIDA et al., 2013). A celulose (estrutura química mostrada na figura 1) é um polissacarídeo constituído por cadeias longas (de elevada massa molar) lineares de moléculas de β -D-glicose sendo o monômero a celobiose, constituindo o principal componente da parede celular da biomassa (DALMEIDA et al., 2013). Estas características são responsáveis por muitas propriedades físico-químicas como densidade, permeabilidade, condutividade térmica difusão da água a impregnação entre outras (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 2005). As hemiceluloses, similarmente à celulose, também é um polissacarídeo formado por várias unidades do monômero, mas neste caso é um polímero de cadeia mais curta que a celulose e ramificada, enquanto a lignina é uma macromolécula tridimensional, de cadeia amorfa, e que confere firmeza, impermeabilidade e resistência à ataques microbiológicos e mecânicos dos tecidos vegetais (DALMEIDA et al., 2013).

FIGURA 1- Representação da estrutura química da celulose



FONTE - Autoria própria

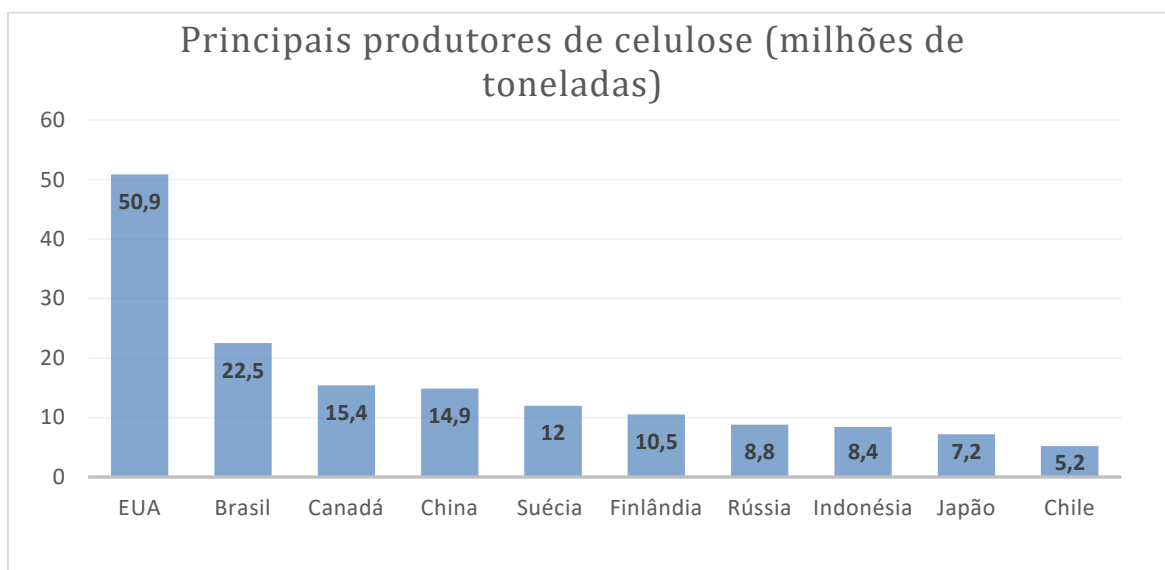
A celulose tem sido empregada para diversos usos, incluindo na produção de papel, produção de tecidos, fraldas descartáveis, comprimidos,

estabilizantes de alimentos industrializados, adesivos, biocombustíveis, produtos de higiene pessoal, entre outros (IBA, 2022).

O mercado mundial de produção de celulose caracteriza-se por ser altamente globalizado (principais produtores mundiais mostrados na figura 2) e demanda elevados investimentos para se atingir uma eficiência mínima de produção, competitividade florestal e de acesso a grandes propriedades, dificultando a entrada de novos investidores e concentrando a produção em grandes empresas (BIAZUS *et al.*, 2010; IBA, 2022). A dificuldade de logística pode inviabilizar a produção de celulose, podendo se tornar um problema se a distância média das florestas à unidade fabril passar dos 150 km. Viveiros e laboratórios também são de importância vital para autossuficiência de mudas para o plantio e replantio (BIAZUS *et al.*, 2010; IBA, 2022).

A produção de celulose mundial continua a crescer, e o Brasil tem atraído novos investimentos, apresentando grande potencial de expansão (ABTCP, 2022; IBA, 2022). No Brasil a produção vem crescendo anualmente, sendo o setor composto por 220 empresas distribuídas em 18 estados com atividades em 540 cidades, sendo responsável por 128 mil empregos diretos e 640 mil indiretos. Atualmente o Brasil é o 2^a maior produtor de celulose e o 9^a em produção de papel no ranking de fabricantes mundiais (ABTCP, 2022). As áreas florestais de uso industrial para o setor atingem 2,2 milhões de hectares, sendo em sua maior parte certificadas, e há também 2,9 milhões de hectares de área florestal preservada. Desta forma, a atuação sustentável do setor preserva o meio ambiente gerando sequestro de CO₂, preservação do solo e restauração de solos degradados, atuação sustentável e social de suas atividades (ABTCP, 2022; MADEIRATOTAL, 2018).

FIGURA 2 - Produção mundial de celulose em 2022.



FONTE - Adaptado do Relatório Anual IBA 2022.

A Bracell, empresa pertencente ao grupo Asiático RGE, possui duas unidades no Brasil, sendo uma no estado de São Paulo e outra no estado da Bahia. Sua produção de celulose solúvel especial (celulose com alto grau de pureza), tornou a Bracell um dos líderes globais neste setor, investindo em fabricas de última geração e uso sustentável no cultivo do eucalipto através de suas florestas, gerando empregos e melhorias para as comunidades onde atua (BRACELL, 2022). Sua capacidade de produção é de 500 mil toneladas/ano de celulose solúvel na unidade na Bahia e de 3 milhões toneladas/ano de celulose tipo Kraft na unidade de São Paulo. Seus investimentos em pesquisa e tecnologia oferecem produtos de qualidade e preços competitivos aos seus clientes, respeitando o meio ambiente e as comunidades por todo o seu processo de operação, e suas atividades industriais e florestais geram mais de 7 mil empregos (BRACELL, 2022).

1.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DA CELULOSE

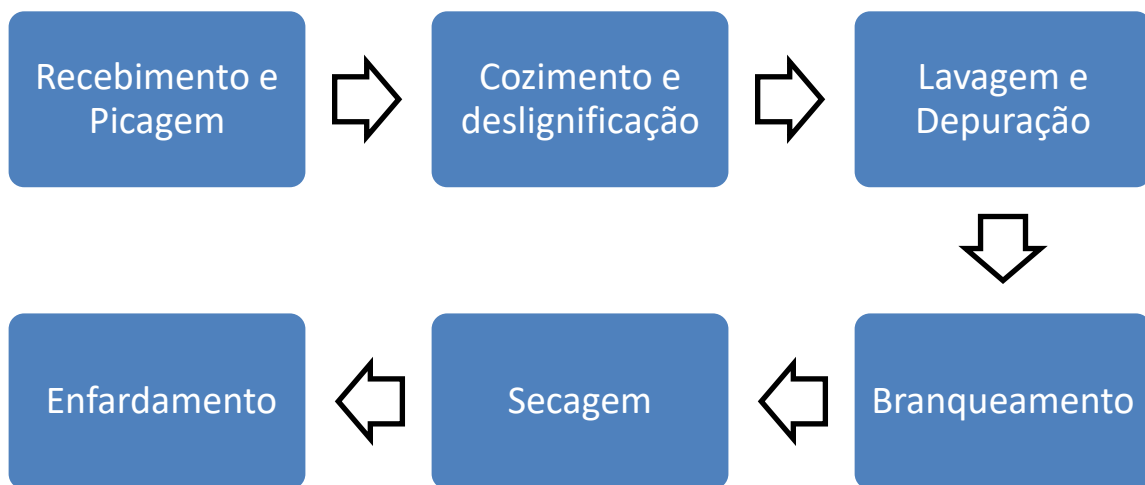
O processo Kraft se tornou o principal processo químico de produção de celulose, desde sua descoberta em 1879 por Carl Dahl (Germany)

e patente em 1884, e tem sido largamente empregado em processos de separação das fibras de diversas fontes de matérias-primas para a fabricação de polpa celulósica (FOELKEL, 2009; MORAES; PIRATELLI 2014). Este processo se alinhou muito bem à madeira de eucalipto, devido à capacidade de boa recuperação dos álcalis utilizados no processo de cozimento e queima da lignina em caldeira de recuperação, e também na questão tecnológica para utilidade de fins comerciais (FOELKEL, 2009). Neste processo, a madeira passa por um cozimento com um licor a base de hidróxido e sulfeto de sódio, caracterizando um processo nucleofílico de polpação com um bom rendimento em comparação a outros processos, alta resistência do produto e fácil recuperação dos produtos químicos utilizados no licor de cozimento (FOELKEL, 2009; MORAES; PIRATELLI 2014).

Mais especificamente, o processo Kraft tem como objetivo a deslignificação da madeira, solubilizando a lignina para a extração da polpa. No entanto, este processo tem baixa seletividade, podendo causar degradação dos carboidratos da madeira. Deste modo, não é recomendado se retirar toda lignina no cozimento, de modo a preservar a fibra de celulose, cabendo então ao produtor optar pelo melhor nível de lignina residual no final do processo de cozimento Kraft (FOELKEL, 2009; MORAES; PIRATELLI 2014). Contudo, há necessidade de uma etapa adicional de branqueamento da polpa devido à não remoção de toda lignina, a qual confere uma cor escura a polpa. Esta etapa consiste na aplicação de reagentes químicos que modificam quimicamente as substâncias que conferem cor a polpa e removendo a lignina residual, removidos posteriormente pelo processo de lavagem, tornando-a mais clara (DALMEIDA et al., 2013). Esta etapa é necessária para a fabricação de seus derivados como papéis para escrita, para impressão, para sanitários entre outros. O processo Kraft representa 70% em volume da fabricação mundial (BIAZUS et al., 2010).

O processo de fabricação de celulose tipo Kraft pode ser descrito basicamente nas etapas: i) Recebimento e Picagem da madeira, ii) Cozimento, deslignificação e lavagem, iii) Depuração, Branqueamento, v) Secagem, vi) Enfardamento, a figura 3 mostra um fluxograma deste processo (FOELKEL, 2009; MORAES; PIRATELLI 2014).

FIGURA 3 - Processo de fabricação de celulose tipo Kraft



FONTE - Autoria própria

i) No recebimento e picagem, as toras são recebidas, descascadas e picadas em cavacos, com dimensões entre 25 por 30 mm de comprimento e 6 mm de espessura aproximadamente.

ii) O cozimento consiste na ação do licor de cozimento em cavaco e vapor d'água em até 170 °C no digestor para a deslignificação da lignina da madeira, a qual é posteriormente lavada para a remoção dos álcalis residuais.

iii). Na depuração, a polpa é submetida a um peneiramento para a remoção de nós e palitos que não foram cozidos no digestor.

iv). Após a lavagem e depuração, inicia-se o processo de branqueamento da polpa com adição de oxigênio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro, e soda cáustica, mas pode-se utilizar outros compostos como

ozônio por exemplo em processos de branqueamento. Este processo visa ganhar algumas propriedades como alvura, limpeza e pureza química.

v). A etapa da secagem consiste em uma desidratação da fibra até uma umidade típica de 10% água e 90% fibra.

vi). No final do processo de secagem a folha seca é cortada e formados fardos com dimensões de 67×92 cm aproximadamente, com peso de 250 kg cada em média, unitizados em cargas de 2 toneladas para carregamento e transporte.

1.3 QUALIDADE E CARACTERIZAÇÃO DA POLPA

Vários parâmetros de qualidades são avaliados no processo de fabricação da celulose, sendo um deles a determinação de cinzas no produto acabado. Esta análise visa quantificar a carga de material inorgânico presente na celulose produzida. Estes compostos são constituídos basicamente de carbonatos, fosfatos, sulfatos, oxalatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio, e outros elementos em pequenas quantidades. Estes compostos inorgânicos têm importante função na árvore, porém sua quantidade e composição depende das condições ambientais como solo e clima, e normalmente são encontrados em teores abaixo de 5% na madeira (DALMEIDA et al., 2013).

Os extrativos são compostos orgânicos presentes na madeira responsáveis por fornecer cor, odor e sabor. Alguns deles são insolúveis em água, sendo extraídos somente em solventes orgânicos, e a maioria são dissolvidos no processo de cozimento, sendo que outros resistem a essa degradação, tornando-se sabões de cálcio. Este é um problema para o processo industrial, prejudicando a qualidade do produto final, cujos extrativos residuais são conhecidos como “pitch” (FOELKEL, 2009). Para reduzir esse “pitch” no produto, são dosados alguns insumos, entre eles um talco a base de silicato de

magnésio ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) para atuar na remoção do pitch nos processos de lavagem da polpa. Este talco, em contrapartida, aumenta consideravelmente a carga de inorgânicos no produto final devido às suas características químicas. Para analisar estes compostos inorgânicos segue-se a norma ABNT NBR ISO 776, cujo procedimento é complexo e leva em torno de 12 horas de análise. Este se torna um problema devido ao grande volume de produção, o que dificulta o controle do insumo para melhora na qualidade do produto final. Portanto, técnicas que possam reduzir este tempo de análise, fazendo uso de tecnologias com a capacidade de fornecer resultados rápidos e precisos, são altamente demandadas. Neste contexto, o desenvolvimento de métodos rápidos empregando técnicas que permitam a quantificação do silício em celulose do tipo kraft, e a consequente realização de correções sobre a dosagem do silicato de magnésio, são altamente desejados, pois podem reduzir a carga inorgânica no produto final melhorando a qualidade da celulose produzida.

Sendo assim, neste trabalho propomos desenvolver um método para quantificação do silício presente nas amostras de celulose fazendo uso da Espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas.

2 A TÉCNICA ANALÍTICA

A espectrometria de emissão atômica é um método empregado para diversos tipos de análises: análises clínicas, forenses, ambientais, metalúrgicos e naturais entre outras (HARRIS 2007). Nesta técnica, uma chama decompõe a substância em átomos ou íons podendo também ser usado um forno ou plasma para tal finalidade. Esta técnica envolve elétrons de valência onde cada elemento pode ser quantificado através de absorção, emissão ultravioleta ou radiação visível (HARRIS 2007). Este método permite quantificar os analitos em concentrações baixíssimas indo de partes por milhão a partes por bilhão e até mesmos em casos de concentrações ainda menores, sendo considerado um método rápido e de alta seletividade.

A atomização da amostra é a primeira etapa do método, onde se inicia o processo de volatilização e decomposição da amostra, e os íons e átomos são transformados em uma forma gasosa para serem analisados, cujo processo tem influência direta na sensibilidade, precisão e exatidão do método. Os métodos mais comuns para atomização são destacados na Tabela 1 (SKOOG et al., 2010).

TABELA 1 – Classificação dos métodos espectroscópicos atômicos.

Tipos de Espectroscopia	Nome comum e abreviações	Métodos de atomização	Temperatura típica de atomização °C
Emissão Massa	Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, ICP-OES; Espectroscopia de massas com plasma indutivamente acoplado, ICP-MS.	Plasma indutivamente acoplado	6000-10000
Emissão	Espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas, MP-AES	Plasma induzido por microondas	3000-5000
Absorção Fluorescência	Espectroscopia de absorção atômica, FAAS; Espectroscopia de Fluorescência atômica.	Chama	1700-3150
Absorção Fluorescência	EAA Eletrotérmica; EFA Eletrotérmica.	Eletrotérmica	1200-3000

Emissão	Espectroscopia de plasma CC, DCP.	Plasma de corrente contínua	5000-10000
Emissão	Espectroscopia de emissão com fonte de arco.	Arco elétrico	3000-8000
Emissão Massa	Espectroscopia de emissão com fonte de centelha; Espectroscopia de emissão com fonte de centelha.	Centelha elétrica	Varia com o tempo e posição

FONTE - Adaptado de SKOOG *et al.*, 2002.

2.1 FUNDAMENTOS DA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA – AES

As técnicas espectrométricas mais utilizadas empregam a radiação eletromagnética (REM), está faz uso da oscilação de campos elétricos e magnéticos, para interagir com a matéria (BECKER, 2007; ZEMANSKY *et al.*, 2009). Essas oscilações podem ser compreendidas como o deslocamento de fótons (pequenas partículas), pequenas quantidades de energia que, ao serem absorvidas pelos átomos de um material, promovem os elétrons de um nível de energia fundamental para outro nível mais excitado. Esses elétrons por sua vez tendem a voltar ao seu nível de energia natural e, para isso, podem liberar essa energia absorvida na forma de luz (BECKER, 2007; ZEMANSKY *et al.*, 2009).

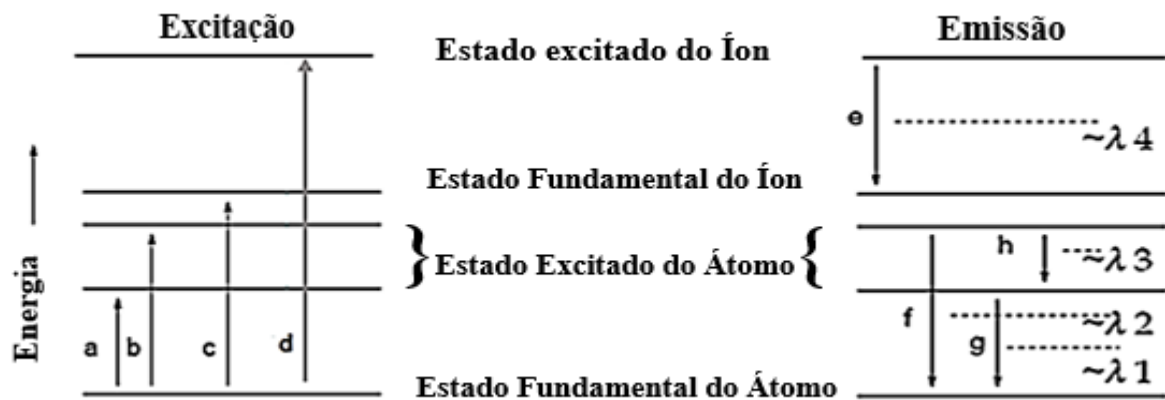
Os níveis de energia dos átomos são quantizados, seus elétrons passam de um nível de energia para outro quando recebem uma quantia exata de energia. Sua configuração mais estável é denominada “estado fundamental” e representa a forma como esse elemento é encontrado em seu estado gasoso (HEWITT, 2002; ZEMANSKY *et al.*, 2009).

Quando uma determinada quantidade de energia é fornecida ao átomo e está é absorvida por ele, um dos seus elétrons de sua camada mais externa será excitado a um nível superior, promovendo este átomo a um “estado excitado”. Sendo está uma configuração menos estável, o átomo retornará para seu estado fundamental liberando essa energia que foi absorvida na forma de luz. Os processos de absorção de energia e emissão de luz podem ser explorados

analiticamente com uso de técnicas de Emissão Atômica e Absorção Atômica (CALLISTER, 2008; HEWITT, 2002; ZEMANSKY *et al.*, 2009).

A Figura 4 ilustra um esquema de excitação e emissão de energia do átomo por uma fonte de plasma.

FIGURA 4 - Diagrama de níveis de energia de excitação e emissão dos átomos em uma fonte de plasma, onde **a** e **b** são estados excitados do átomo em seu estado fundamental; **c** corresponde ao estado fundamental do íon excitado; **d** ao estado do íon excitado; **e** a emissão de energia do íon; **f**, **g** e **h** a emissão de energia atômica do átomo.



FONTE - Adaptado de Boss *et al.*, 1997.

A espectrometria de emissão atômica (AES) pode determinar mais de um elemento simultaneamente pois requer apenas uma fonte de radiação, enquanto a espectrometria de absorção atômica necessita de uma fonte de radiação para cada elemento. As fontes de radiação para AES podem ser por exemplos plasma, chama, eletrotérmica entre outras (CALLISTER, 2008; HOLLER *et al.*, 2002).

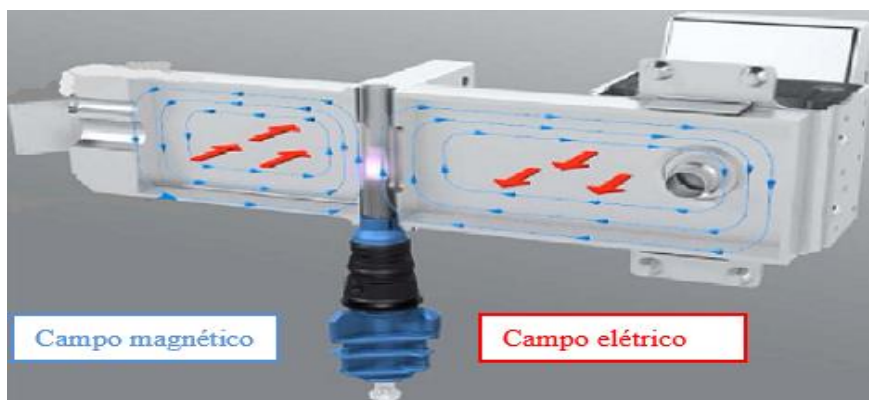
2.2 FONTE E CONFIGURAÇÃO DO PLASMA

O plasma é um dos quatro estados fundamentais da matéria, sendo formado por um gás completamente ou parcialmente ionizado. Estes gases ionizados possuem elétrons livres e íons positivos em movimento, permitindo a transferências de energias de modo constante por radiação ou condução (GINÉ ROSIAS, 1998; PIEL, 2017).

O espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES) conta com um sistema diferenciado de geração e sustentação do plasma. Nesta técnica, o nitrogênio é retirado do ar, tornando esta técnica mais acessível, pois não faz uso de gases inflamáveis, mais segura e com alto desempenho. Adicionalmente, sua fonte de plasma de micro-ondas fornece melhores limites de detecção quando comparado a outras técnicas de absorção atômica de chama (AGILENT, 2016).

Para a criação do plasma são necessários um campo magnético axial e um campo elétrico radial, sua energia de micro-ondas é focalizada e mantida por uma “íris ressonante”, criando se um plasma toroidal com um canal central. O nitrogênio do plasma é excitado magneticamente pelo micro-ondas, atingindo rapidamente um equilíbrio térmico com os elétrons, assim um plasma de alta temperatura, resistência e robusto é criado, ilustrado na figura 5 (AGILENT, 2016).

FIGURA 5 - Sustentação do plasma gerado por micro-ondas.



FONTE - Adaptado de Agilent Technologies, 2016

Os íons de nitrogênio assim como os elétrons gerados, são os condutores, eles mantêm sua temperatura absorvendo potência de uma fonte externa para sustentar o plasma. Cilindros de nitrogênio podem ser usados como fonte ou um gerador de nitrogênio que extrai o gás através de um sistema de ar comprimido (AGILENT, 2016).

Com a alta temperatura do plasma há a necessidade de se isolar termicamente o cilindro de quartzo do plasma, e este processo ocorre por meio de um fluxo de gás de nitrogênio tangencial com as paredes do tubo. Este fluxo tangencial além de resfriar as paredes do tubo também centraliza o plasma, e sua temperatura pode chegar a 5000 K no MP-AES (SKOOG *et al.*, 2002).

A amostra passará por um processo de dessolvatação com o plasma em alta temperatura, sendo a solução transformada em um aerossol. Em seguida, este sofre uma decomposição tornando-se um gás de partículas individuais, e que então se dissociam em átomos ou íons, num processo de atomização ou ionização respectivamente. No final desses processos o plasma pode excitar e/ou ionizar o átomo ou íon (BOSS *et al.*, 1997).

Após permanecerem por 2 milissegundos no plasma os átomos e íons atingem o ponto de observação, assim as etapas de dessolvatação e vaporização são completas gerando uma alta eficiência de atomização, minimizando os efeitos de interferentes nestas etapas (SKOOG *et al.*, 2002).

O MP AES possui a **observação axial** onde o plasma é posicionado a 180°, posição horizontal, gerando melhores resultados de detecção que em outras posições, como por exemplos na posição radial onde o plasma se encontra na posição vertical que pode ser visto em outras técnicas, porém nesta posição axial há um aumento no potencial de interferentes espectrais e de matrizes figura 6 (HOU *et al.*, 2000; SKOOG *et al.*, 2002).

FIGURA 6 – Configurações de uma fonte de plasma, axial e radial.



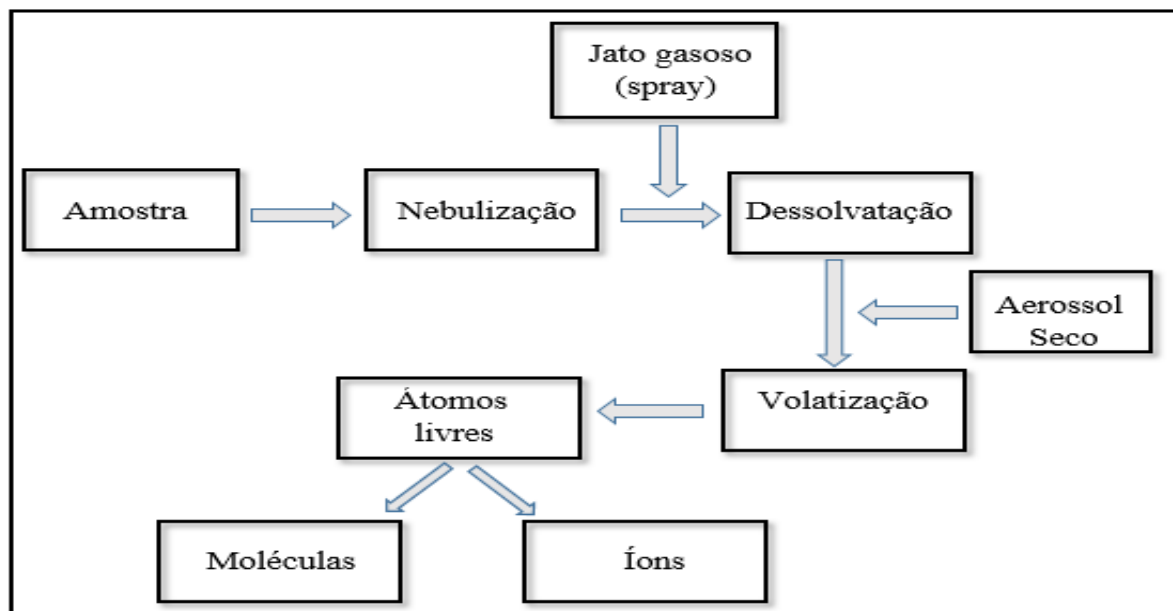
FONTE - Adaptado de SKOOG et al., 2002.

2.3 SISTEMA DE INTRODUÇÃO DE AMOSTRA

A introdução de uma amostra no equipamento de AES deve ser feita na forma líquida por meio de aspiração da solução onde está será convertida em um aerossol. Este processo é conhecido como nebulização, e para ser efetivo, deve evitar ao máximo a entrada de partículas maiores no atomizador, e que podem diminuir seu rendimento analítico. Com a amostra no plasma ocorrem os processos de dessolvatação, vaporização, atomização e excitação e/ou ionização. Técnicas espectrométricas com fonte de plasma tem a habilidade de analisar pequenas quantidades de amostras e são tolerantes a matrizes complexas (HOU *et al.*, 2000; HOLLER *et al.*, 2002).

As técnicas espectroscópicas ópticas precisam atomizar a amostra para que a solução seja convertida em átomos e íons na forma gasosa. A complexa tarefa de converter os elementos de análise em solução em átomos ou íons elementares na fase gasosa se aplica os atomizadores. Há duas classes desses dispositivos: atomizadores contínuos onde a amostra é introduzida de forma contínua, ilustrado na figura 7, e atomizadores discretos onde a amostra é introduzida através de um amostrador ou com o uso de uma seringa (SKOOG *et al.*, 2002).

FIGURA 7 – Diagrama do processo de formação de átomos, moléculas e íons em um sistema contínuo de introdução de amostra.

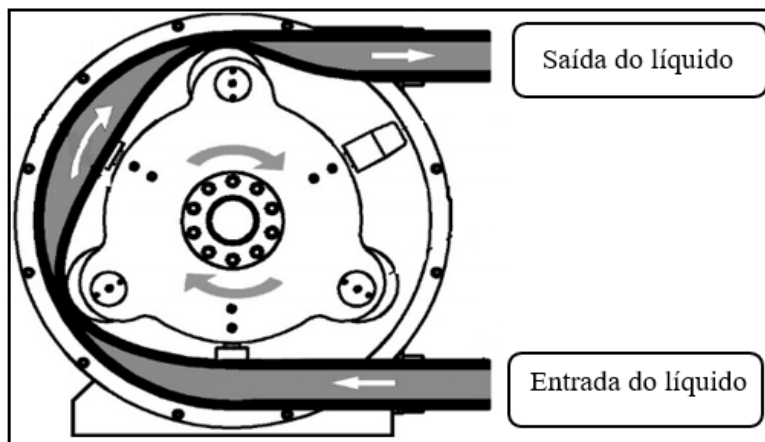


FONTE – Adaptado de SKOOG *et al.*, 2002.

Em alguns nebulizadores há necessidade do uso de bombas peristálticas para o envio da amostra ao nebulizador, com fluxo da vazão constante, melhorando o rendimento da nebulização e permitindo que se faça lavagem rápida do nebulizador e de sua câmara (BOSS *et al* 1997).

Este tipo de bomba é muito utilizado na espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma, cujo equipamento geralmente faz uso de séries de rolos que empurram a amostra por tubos, processo este denominado de peristaltismo (BOSS *et al.*, 1997). A figura 8 ilustra uma representação de uma bomba peristáltica.

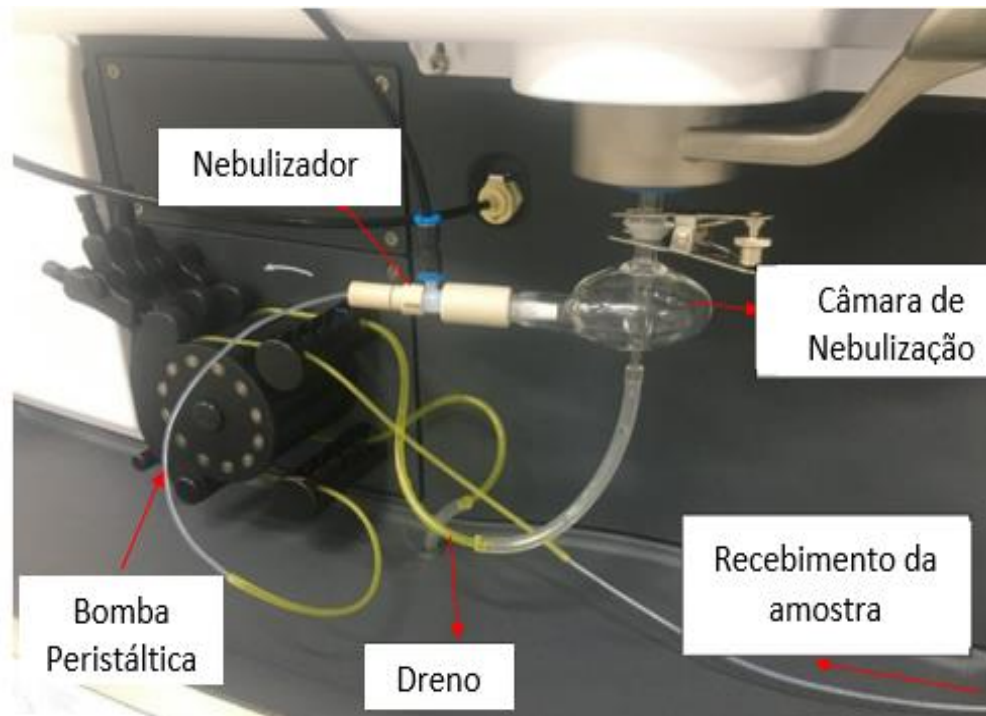
FIGURA 8 – Representação de uma bomba peristáltica.



FONTE - Adaptado de BOSS *et al.*, 1997.

Dispositivos que convertem amostras líquidas em aerossol sendo facilmente transportada até o plasma são conhecidos como nebulizadores. Devido à alta velocidade do gás, o líquido se dispersa em pequenas gotículas de tamanhos variados, sendo assim necessário o uso de uma câmara de nebulização ciclônica, para que as gotículas que forem carregadas para o plasma apresentem menores tamanhos e uniformidade, já que gotículas maiores e irregulares requerem maior energia para a vaporização e atomização (BOSS *et al.*, 1997; SKOOG *et al.*, 2002). A Figura 9 apresenta o nebulizador concêntrico e a câmara de nebulização ciclônica.

FIGURA 9 – Nebulizador e câmara ciclônica do MP-AES Agilent 4210, Bracell – SP.

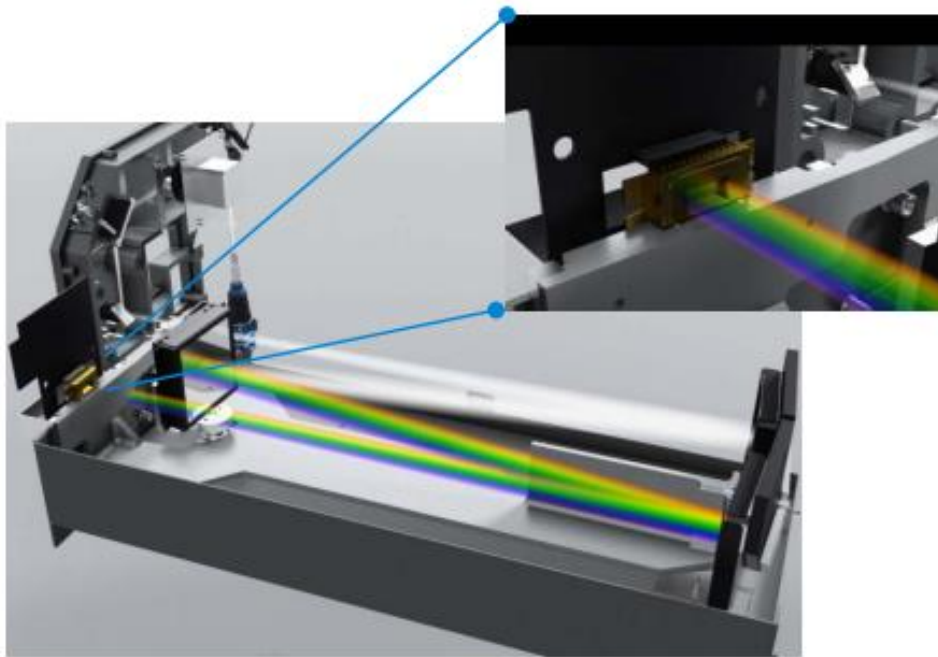


FONTE - Autoria própria.

2.4 MONOCROMADOR

Instrumentos ópticos com a função de selecionar a faixa de espectro de emissão de luz são conhecidos como monocromadores, e são capazes de separar uma banda espectral em comprimentos de onda específicos, para que possam ser medidas e detectada pelo detector. Esta faixa específica de comprimento de onda é chamada de banda de passagem espectral ou largura efetiva. O MP-AES faz uso de um arranjo óptico *Czerny-Turner*, sendo que este monocromador usa um espelho colimador esférico e a variação do comprimento de onda é obtido pela rotação do prisma. A Figura 10 ilustra este tipo de monocromador (SKOOG *et al*, 2002).

FIGURA 10 – Arranjo óptico do monocromador *Czerny-Turney*.



FONTE - ADAPTADO AGILENT 2016.

2.5 SISTEMA DE DETECÇÃO

Para as técnicas de plasma, o sistema mais utilizado para detecção são dispositivos de carga acoplada, o qual é baseado na propriedade do silício em seu estado sólido em ser sensível à radiação eletromagnética. Os átomos de silício formam uma rede cristalina e, ao se incidir fótons que possuem comprimentos de onda na região do visível ou ultravioleta, o elétron da rede do silício é liberado, e se forma um “buraco” na rede cristalina (BOSS *et al*, 1997).

Quando uma diferença de potencial é aplicada ao bloco de silício que compõe a rede cristalina, os elétrons livres irão se mover em direção oposta ao campo aplicado ou para a interface e, em contrapartida, as vacâncias se moverão na outra direção. Com o movimento dos elétrons livres e dos buracos no retículo cristalino, uma corrente é criada proporcionalmente a quantidade de fótons que se incidiu sobre a superfície do dispositivo (BOSS *et al*, 1997).

3 VALIDAÇÃO

A validação do método analítico visa garantir a qualidade de resultados confiáveis em uma rotina de análise através. O uso desta ferramenta permitir avaliar a confiabilidade do método em produzir resultados precisos, logo após as etapas de seleção, desenvolvimento e otimização do método (BRUCE et al., 1998; GONZÁLEZ et al., 2007; RIBANI et al., 2004). A validação de um método deve ser realizada para garantir que este gere dados confiáveis, pois o uso de informações não confiáveis pode levar a decisões errôneas, sendo assim o uso de ferramentas de validação faz-se de grande importância (RIBANI et al., 2004).

A validação de um método analítico tem como objetivo demonstrar que este é adequado aos seus conceitos propostos, de modo que seus parâmetros de desempenho atendam aos critérios de aceitação estabelecidos, garantindo assim a qualidade dos seus resultados analíticos, visando a robustez e confiabilidade do método (KUBICEK et al., 2015). O uso de ferramentas de validação traz aos laboratórios critérios que os ajudam a dar credibilidade e aumentam a confiança dos seus métodos analíticos para a emissão de resultados (INMETRO, 2016).

3.1 SELETIVIDADE

A seletividade do método analítico está relacionada à sua capacidade de distinguir especificamente e acuradamente o analito de interesse nos componentes da matriz e seus possíveis interferentes (como impurezas, diluente, etc). Deste modo, a seletividade mostra quando o método é imparcial à presença de interferentes na matriz analisada (GREEN, 1996; NATA, 1997; AOAC, 1998).

Para avaliar experimentos de seletividade em validação de métodos analíticos, a literatura descreve ensaios com materiais de referência, padrões

conhecidos, amostra com o sem analito de interesse e também a interação do analito de interesse com possíveis interferentes (INMETRO, 2016).

Contudo, interferentes na matriz da amostra podem contribuir ou inibir o sinal do analito fazendo com que seu sinal aumente, levando a uma quantificação falsa de sua concentração (EURACHEM, 2014).

3.2 LINEARIDADE

A linearidade é a capacidade de um método analítico em fornecer respostas analíticas que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito investigado. A correlação entre a concentração do analito e o sinal medido pode ser expressa experimentalmente pela equação da reta de uma curva analítica, sendo os coeficientes determinados a partir de análise de regressão linear. Sua faixa de resposta linear de trabalho é considerada satisfatória a partir de r quadrado superior 0,90 (INMETRO, 2016).

O intervalo entre a menor e a maior concentração do analito que demonstre possuir um nível aceitável de exatidão, linearidade e precisão é considerada a faixa de linearidade (ICH, 2005). Com isso, a faixa linear é por consequência a região em que a concentração do analito é proporcional ao resultado do método (EURACHEM, 2014).

3.3 PRECISÃO

A precisão normalmente representa a dispersão de valores no método, onde se observa um grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas sob as mesmas condições e normalmente avaliada pelo desvio padrão (DP) ou desvio padrão relativo (DPR) e coeficiente de variação (CV), conforme a equação 1. Normalmente são utilizados valores de DPR

menores que 20% (ICH, 1995; THOMPSON et al., 2002; INMETRO, 2016; RIBANI et al., 2004).

$$CV = DPR = (DP / CMD) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo:

DP: desvio padrão;

CMD: concentração média determinada.

3.4 EXATIDÃO

A exatidão de um procedimento analítico é representada pela concordância dos resultados individuais obtidos em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro para uma amostra. Está geralmente relacionada a um nível de confiança e associada com valores de precisão (RIBANI *et al.*, 2004).

Para avaliação da exatidão, os métodos mais utilizados são os estudos com materiais de referência, comparação entre métodos, ensaios de recuperação com adição de padrão, mais a participação em interlaboratoriais (EURACHEM, 2014). Por definição, a recuperação é a quantidade de substância de interesse adicionada ou presente no material de interesse que pode ser quantificada. Os intervalos de recuperação aceitáveis para análise de resíduos estão entre 70 e 120 % com precisão de 20% (RIBANI *et al.*, 2004).

A exatidão pode ser expressa como recuperação pela equação 2:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{valor medido}}{\text{valor teórico}} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Seguir orientações normativas para estabelecer critérios de aceitação para recuperação é de extrema importância. A tabela 2 apresenta critérios sugeridos pela AOAC (AOAC. 2012).

TABELA 2 - Exemplos de critérios de aceitação para recuperação.

Analito, %	Razão do Analito	Unidade	Recuperação média, %
100	1	100%	98-102
10	10^{-1}	10%	98-102
1	10^{-2}	1%	97-103
0,01	10^{-3}	0,1%	95-105
0,001	10^{-4}	100 mg.L ⁻¹	90-107
0,0001	10^{-5}	10 mg.L ⁻¹	80-110
0,00001	10^{-6}	1 mg.L ⁻¹	80-110
0,000001	10^{-7}	100 µg.L ⁻¹	80-110
0,0000001	10^{-8}	10 µg.L ⁻¹	60-115
0,00000001	10^{-9}	1 µg.L ⁻¹	40-120

FONTE - AOAC, 2012

3.5 EFEITO MATRIZ

Efeito matriz é a avaliação da seletividade que objetiva averiguar possíveis interferentes sobre o analito através de comparações em diferentes níveis de concentração das substâncias que compõem a matriz da amostra, gerando assim aumento ou diminuição do sinal instrumental ou resposta instrumental (MAPA, 2011).

Para avaliação do efeito matriz podem ser utilizados padrões externos ou internos. Os padrões devem ser preparados em solventes, os quais serão fortificados com a amostra a ser analisada, duas curvas do mesmo padrão devem ser traçadas na mesma concentração, a curva fortificada deve realizar uma

superposição da matriz em relação aos padrões não fortificados (VALDERRAMA *et al*, 2009).

3.6 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

O limite de quantificação é a menor concentração de analito que pode ser quantificada com valor mínimo aceitável de precisão e exatidão. O LQ pode ser estimado pelo desvio padrão por meio do sinal/ruído em processos estatísticos (EURACHEM, 2014). Quando testamos o limite de quantificação devemos usar amostras independentes para certificarmos a precisão e se a tendência encontrada é satisfatória (INMETRO, 2016).

O LQ é muito útil quando o analito em estudo na amostra possui concentração muito baixa de quantificação (GUILHEN *et al.*, 2010).

3.7 LIMITE DE DETECÇÃO (LD)

O limite de detecção é a menor concentração da substância que pode ser detectada mais não podendo ser quantificada necessariamente, sendo muito utilizado na validação para determinar o limite inferior do método (RIBANI *et al.*, 2004; EURACHEM, 2014).

O LD pode variar com as diferentes matrizes, sendo assim é muito importante que todos os parâmetros do método analítico sejam incluídos. É importante que o LD seja diferenciado do branco com o sinal ruído e o próprio sinal do analito (INMETRO, 2016).

4 MATERIAL E EQUIPAMENTOS

4.1 MATERIAIS

As amostras de polpa de celulose utilizadas neste trabalho foram obtidas da empresa Bracell São Paulo, sendo polpa kraft branqueada. Solução padrão de silício a 1000 mg.L^{-1} foi adquirida da Qhemis, óxido de lantânio (99,99% m/m) e ácido fluorídrico (40% v/v) foi adquirido da Merck (Darmstadt, Germany). Ácido clorídrico (37% v/v) e ácido nítrico (65% v/v) foram adquiridos da Química moderna (São Paulo, Brasil), ácido bórico (100% m/m) foi adquirido da Synth (São Paulo, Brasil) e a amostra de talco foi adquirido da IMI Fabi (Bahia, Brasil).

4.2 EQUIPAMENTOS

As amostras foram preparadas utilizando balança analítica Mettler Toledo (modelo MS205DU) com precisão de $\pm 0,00001$ gramas e forno digestor micro-ondas Ethos Up (Milestone, Sorisole, Itália). As análises foram realizadas em um espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido de micro-ondas da Agilent (modelo 4210 MP-AES (California, EUA)).

4.3 SOLUÇÕES

4.3.1 SOLUÇÃO PADRÃO DE SILÍCIO

Para a curva de calibração foi preparada uma solução de trabalho com concentração de 50 mg.L^{-1} a partir de uma solução padrão de Si com concentração de 1000 mg.L^{-1} . A partir desta, foram preparadas sete concentrações

para a curva de calibração: 0,25, 0,50, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 mg.L⁻¹. Para cada ponto foram adicionados a solução de lantânio com concentração final de 1% (m/v), aos quais foram armazenados em frascos plásticos evitando contaminação, sendo utilizadas no mesmo dia de seu preparo e posteriormente guardadas em geladeiras.

4.3.2 SOLUÇÃO DE LANTÂNIO

Somente o átomo no estado fundamental ou neutro pode absorver a radiação eletromagnética característica desse elemento emitida pela fonte de radiação. Contudo, quando uma amostra contendo diversos elementos é exposta à chama ou plasma, podem ocorrer interações do metal de interesse com os outros elementos presente na amostra formando compostos estáveis. Estes compostos, por sua vez, são difíceis de serem quebrados, diminuindo a presença de átomos livres do metal de interesse para absorver a radiação, gerando assim resultados imprecisos. O lantânio age como um cátion protetor, competindo com o metal de interesse pela formação de compostos mais estáveis com os outros elementos da amostra, gerando resultados mais precisos (SILVEIRA *et al.*, 2010).

Para a determinação de silício, uma solução de óxido de lantânio foi adicionada à amostra durante seu preparo. Uma solução estoque de óxido de lantânio 5% (m/v) foi preparada dissolvendo o material em ácido nítrico a uma proporção de 1:3, mantendo o meio reacional ácido durante as análises e assim evitando a formação de precipitados. Também foi utilizada água ultrapura acidificada com ácido nítrico na proporção de 3:1 (água / ácido) para aferição dos volumes.

4.3.3 OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA DE DIGESTÃO DAS AMOSTRAS DE TALCO COMO REFERÊNCIA

4.3.3.1 PARÂMETROS DE OTIMIZAÇÃO

As amostras de talco foram digeridas em um digestor de micro-ondas construído em aço inoxidável 316 para maior segurança e confiabilidade, sendo equipado com dois magnetrons o que permite mais rapidez e eficácia no aquecimento das amostras e um sistema de difusor rotativo distribuindo uniformemente as micro-ondas por toda câmara de digestão. Foi utilizado apenas uma rampa de digestão, alterando outros parâmetros para a avaliação das amostras.

Os parâmetros avaliados foram de três massas diferentes da amostra e duas soluções digestoras diferentes para verificação da maior extração de todo silício contido nas amostras de talco. A tabela 3 representa os parâmetros avaliados.

TABELA 3 – Parâmetros avaliados na digestão das amostras de talco (Condições adaptadas da Metodologia de Ueng e colaboradores, 2005).

Experimento	Massa da amostra (mg)	Solução digestora
1	20, 50 e 100	5ml HF + 3ml HNO ₃ + 2ml HCl
2	20, 50 e 100	9ml HCl + 3ml HNO ₃

FONTE - Elaborada pelo autor.

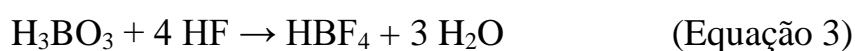
4.3.3.2 PROCEDIMENTO DE DIGESTÃO

A rampa de digestão foi de 15 minutos até a temperatura de 150°C e permanência por 5 minutos, com nova elevação por 10 minutos até 200°C e permanência de 15 minutos nesta temperatura, seguido de 15 minutos de arrefecimento para segurança do usuário.

A potência do digestor variou de 0 a 1150 W para ambas as condições de digestão e variações de massa, sendo os extratos obtidos pelas digestões neutralizadas com H_3BO_3 , seguido da etapa de neutralização. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas independentes.

4.3.3.3 PROCEDIMENTO DE REAÇÃO COM H_3BO_3

Concluída a digestão da amostra, reagiu-se o ácido fluorídrico residual com ácido bórico para formar o ácido terafluobórico assim evitar possíveis danos às peças de quartzo do equipamento, evitar contaminação das amostras com silício proveniente da reação do ácido fluorídrico com as peças de quartzo do equipamento e proporcionar mais segurança ao analista com o manusear das amostras nas análises. A reação do HF ocorreu com a adição de 0,45g de H_3BO_3 por mL de HF, cuja reação tem como produto a formação do ácido tetrafluobórico, como mostra a equação química balanceada abaixo (NADKARNI, 1984; PINTO *et al.*, 2012).



Para a digestão de reação foram adicionados 2,25 gramas de H_3BO_3 para os 5 mL de HF usados na digestão. A rampa utilizada no forno micro-ondas foi de 15 minutos até a temperatura de 150°C , com permanência de 10 minutos e nova elevação até os 180°C permanecendo por mais 10 minutos, seguindo de 15 minutos de arrefecimento para segurança do operador.

O extrato foi diluído 200 vezes, para ficar dentro da faixa da curva de calibração, foi adicionado óxido de lantânio em uma concentração final de 1% e os balões foram aferidos com água acidificada em 3:1 de $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ reduzindo possíveis interferentes (KMETOV *et al.*, 2003). A figura X apresenta um fluxograma do processo de digestão e reação do ácido bórico com o fluorídrico.

FIGURA 11 – Etapas de preparo das amostras para leitura.

Primeira etapa:



Segunda etapa:



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.4 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICROONDAS (MP-AES)

Para as análises do Si^{4+} no MP-AES, o equipamento foi configurado conforme as condições estabelecidas na tabela 4, seguindo especificação do fabricante.

TABELA 4 - Condições de operação do MP-AES para determinação do silício

Condições MP-AES

Replicatas	3
Velocidade da bomba (rpm)	15
Tempo de integração (s)	65
Tempo de estabilidade (s)	15
Tempo de enxágue (s)	30
Auto amostrador	Agilent SPS 4

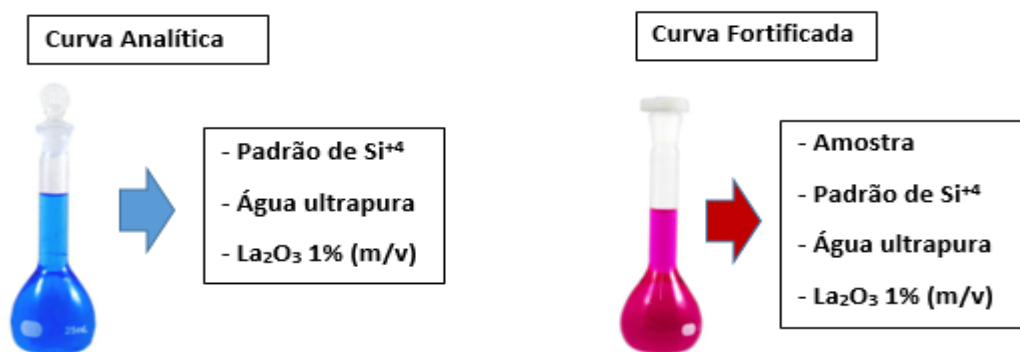
FONTE - Elaborada pelo autor

4.3.4.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Para o desenvolvimento deste trabalho foi preparada uma curva analítica, conforme ilustrado na Figura 11. A curva foi preparada a partir do padrão de silício nas seguintes concentrações: 0,25, 0,50, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, e 5,0 mg L⁻¹, em água ultrapura (18,2 MΩ). A estas soluções foi adicionada a solução de óxido de lantânio em concentração final de 1% (m/v). Ao final da análise dessas soluções foi construído um gráfico relacionando as concentrações de Si⁺⁴ com os seus respectivos valores de intensidade. A equação da reta foi obtida por meio da regressão linear da curva e assim foi permitido calcular as concentrações de Si⁺⁴ nas amostras.

Também foi construída uma curva fortificada (conforme ilustrado na Figura 12) com os mesmos sete pontos da curva analítica com o padrão de silício mais a adição de uma alíquota da amostra para se observar o efeito matriz. Para essa curva foi feita a digestão de amostra de celulose e adicionado 5 ml do extrato digerido a cada ponto da curva preparada, e a solução de lantânio respeitando a concentração de 1% (m/v) em sua concentração final.

FIGURA 12 – Composição das curvas analíticas e fortificada.



FONTE - Elaborada pelo autor.

Para ambas as curvas foi preparado um branco (Água ultrapura e a solução de óxido de lantânio a 1% (m/v)) e utilizado para ajustar o zero do equipamento.

4.3.4.2 AMOSTRAGEM

As amostras utilizadas neste projeto foram coletadas da Bracell São Paulo em suas três linhas de produção, denominadas: Linha 1, Linha 2A e 2B.

A amostra utilizada para verificação do procedimento de digestão foi o talco da empresa ImiFabi, utilizado pela Bracell em seu processo como agente redutor de pitch. Seu laudo de certificação com os valores de referência em laboratório acreditado encontra-se em anexo.

4.3.4.3 ANÁLISE DE AMOSTRAS REAIS

As amostras de celulose foram coletadas nas três linhas de produção da Bracell São Paulo, em dias alternados, visando fornecer maior representatividade do processo em relação à concentração de silício na celulose.

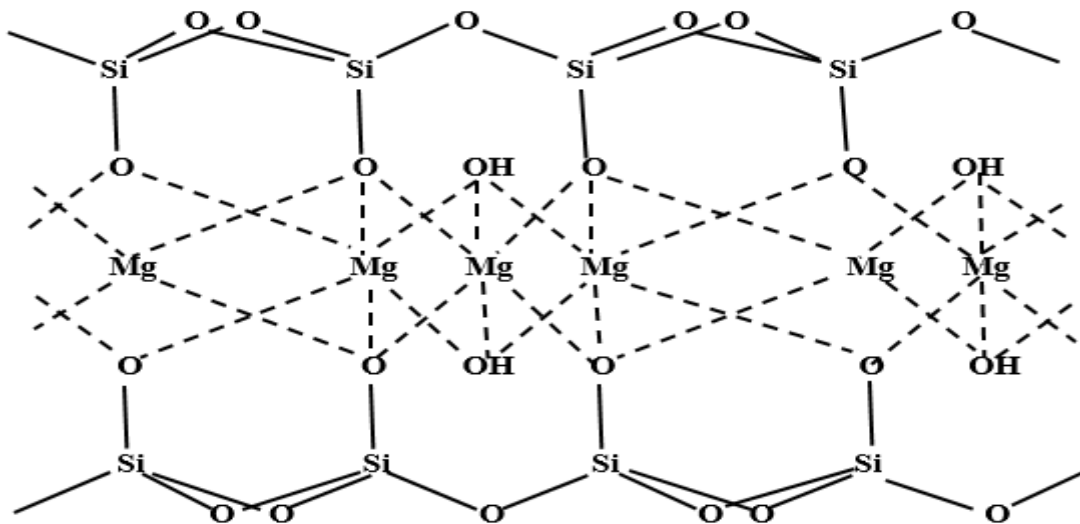
A amostra de talco utilizada foi coleta de um bag recém-chegado na empresa e ainda não inserido no processo. A amostra foi passada em peneira de 350 mesh para uma melhor homogeneização da amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIGESTÃO DAS AMOSTRAS

Na primeira etapa deste trabalho foi realizado um estudo das condições de digestão das amostras de celulose, a fim de se extrair todo silício presente, tendo em vista que em elemento se encontra presente no talco (figura 13) dosado no processo para melhorar a qualidade da celulose e também oriundo de outras fontes. O estudo utilizou o talco de silicato de magnésio como padrão de referência para avaliação da eficácia da metodologia de digestão que será aplicada para a digestão das amostras de celulose.

FIGURA 13 - Estrutura química do talco.



FONTE - Adaptado de Cuba-Chiem et al., 2008.

Com a quebra das ligações químicas que constituem o silicato presente no talco disponibiliza-se os íons de silício para o meio, quantificando assim de forma direta todo o silício disponível presente na celulose. Todas as três massas avaliadas apresentaram bons resultados de digestão e liberação dos íons de silício, (as amostras foram diluídas 200 vezes para se adequarem à curva analítica). Foi avaliado também a adição do óxido de lantânio nas amostras. As

médias das porcentagens de SiO_2 na amostra de talco em cada experimento (página 25) estão apresentadas na tabela 5.

TABELA 5 – Valores médios da porcentagem de SiO_2 encontrada em cada experimento de digestão com e sem a adição de lantânio nas amostras.

Experimentos	Experimento 1		Experimento 2	
	Com	Sem	Com	Sem
Adição de La_2O_3				
Replica 1	60,05	50,05	35,21	28,97
Replica 2	60,6	50,6	36,17	29,14
Replica 3	59,8	51,3	40,68	31,44
Replica 4	57,61	49,05	34,88	26,41
Replica 5	60,93	51,36	41,22	32,98

FONTE - Elaborada pelo autor.

- Experimento 1 = (HF, HCl e HNO_3)
- Experimento 2 = (HCl e HNO_3)

Com os dados coletados foram realizados os testes F e teste T para cada experimento com 95% de probabilidade, de modo a demonstrar qual experimento deverá ser utilizado para o processo de digestão das amostras. A tabela 6 apresenta o teste F das variâncias para os dois experimentos.

TABELA 6 - Teste F para a variância entre as réplicas do experimento 1 e 2.

Experimento 1	Com	Sem	Experimento 2	Com	Sem
Média	59,798	50,472	Média	37,632	29,788
Variância	1,69387	0,92267	Variância	9,43527	6,35447
Observações	5	5	Observações	5	5
Gl	4	4	gl	4	4
F	1,835835		F	1,484824	
P(F<=f) uni-caudal	0,285346		P(F<=f) uni-caudal	0,355521	
F crítico uni-caudal	6,388233		F crítico uni-caudal	6,388233	

FONTE - Elaborada pelo autor.

Os dois valores são estatisticamente iguais por apresentarem F calculado menor que o F tabelado, sendo assim variâncias entre as réplicas com e

sem a adição de óxido de lantânio são iguais para ambos os experimentos, com P valor maior que 0,05 com 0,28 no experimento 1 e 0,35 no 2. Deste modo, evidencia-se que não houve variação entre os resultados dentro dos grupos de cada experimento.

A tabela 7 apresenta o teste T para o ambos os experimentos com 95% de probabilidade.

TABELA 7 - Resultados do teste T para ambos os experimentos.

Experimento 1	Com	Sem	Experimento 2	Com	Sem
Média	59,798	50,472	Média	37,632	29,788
Variância	1,69387	0,92267	Variância	9,43527	6,35447
Observações	5	5	Observações	5	5
Variância agrupada	1,30827		Variância agrupada	7,89487	
Hipótese da diferença de média	0		Hipótese da diferença de média	0	
Gl	8		gl	8	
Stat t	12,89189		Stat t	4,414028	
P(T<=t) uni-caudal	6,2E-07		P(T<=t) uni-caudal	0,001122	
t crítico uni-caudal	1,859548		t crítico uni-caudal	1,859548	
P(T<=t) bi-caudal	1,24E-06		P(T<=t) bi-caudal	0,002244	
t crítico bi-caudal	2,306004		t crítico bi-caudal	2,306004	

FONTE - Elaborada pelo autor.

O T calculado sendo maior que o T tabelado indica que as duas médias são estatisticamente diferentes em ambos os experimentos, com P sendo menor que 0,05 em ambos os experimentos, demonstrando que a adição do óxido de lantânio tem influência significativa nas leituras das amostras. A tabela 8 compara os resultados do teste T para os dois experimentos com a adição de lantânio.

TABELA 8 - Teste T para ambos os experimentos com adição do óxido de lantânio.

	Experimento 1	Experimento 2
Média	37,632	59,798

Variância	9,43527	1,69387
Observações	5	5
Variância agrupada	5,56457	
Hipótese da diferença de média	0	
Gl	8	
Stat t	-14,85735595	
P(T<=t) uni-caudal	2,07482E-07	
t crítico uni-caudal	1,859548038	
P(T<=t) bi-caudal	4,14963E-07	
t crítico bi-caudal	2,306004135	

FONTE - Elaborada pelo autor.

Os valores do T calculado sendo maior que o T tabelado indica que as duas médias são estatisticamente diferentes em ambos os experimentos, com P sendo menor que 0,05 em ambos os experimentos, mostrando uma diferença entre o experimento 1 com a adição do óxido de lantânio em relação ao experimento 2 também com a adição de lantânio. Esses resultados foram comparados ao resultado fornecido no laudo entregue pelo fornecedor do talco, realizada em laboratório credenciado e certificado. A tabela 9 apresenta os resultados do teste T para ambos os experimentos quando submetidos ao resultado teórico vinculado ao laudo.

TABELA 9 - Teste T entre experimentos 1 e 2 com adição de lantânio versus resultado teórico.

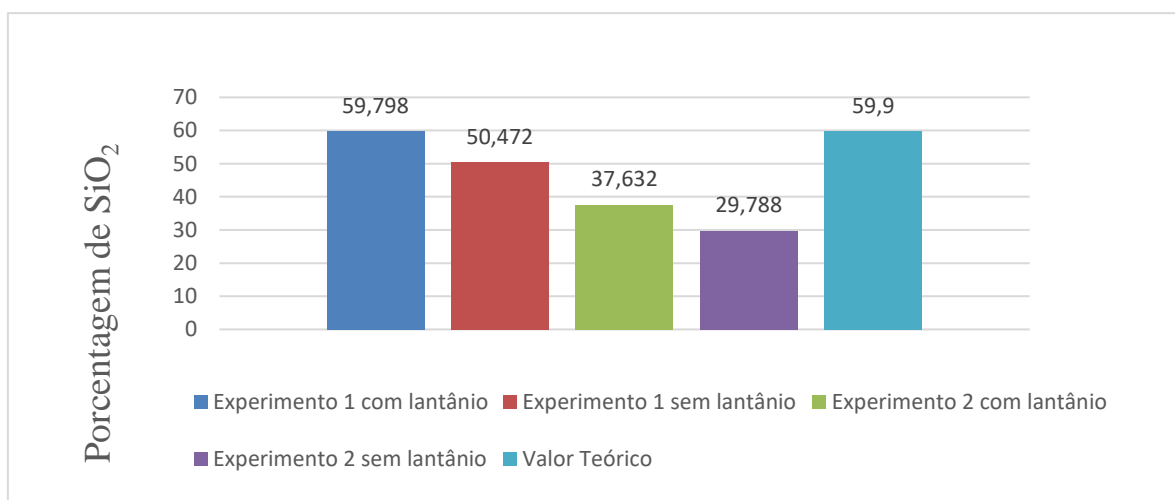
	Teórico	Experimento 1	Teórico	Experimento 2
Média	59,9	59,798	59,9	37,632
Variância	6,5233	1,69387	6,5233	9,43527
Observações	5	5	5	5
Variância agrupada	4,108585		7,979285	
Hipótese da diferença de média	0		0	
Gl	8		8	
Stat t	0,079565		12,46433831	
P(T<=t) uni-caudal	0,469269		8,02228E-07	
t crítico uni-caudal	1,859548		1,859548038	
P(T<=t) bi-caudal	0,938537		1,60446E-06	
t crítico bi-caudal	2,306004		2,306004135	

FONTE - Elaborado pelo autor

Os valores do teste T entre o resultado teórico contra o experimento 1 mostram o T calculado menor que o T tabelado indicando que as duas médias dos valores de SiO_2 são estatisticamente iguais, 59,9% para o valor teórico contra 59,79% para os valores obtidos nas condições do experimento com adição de óxido de lantânio. Os valores do teste T entre o resultado teórico contra os resultados do experimento 2 com adição de óxido de lantânio mostram o T calculado maior que o T tabelado indicando que os valores das médias não são estatisticamente iguais, 59,9% para o valor teórico contra 37,63% para os valores obtidos sob as condições do experimento 2 com adição do óxido de lantânio.

Foi observado que as duas condições de digestão diferem estatisticamente entre si, e o teste T a 95% de probabilidade comprova esta diferença. Como consequência, as condições empregadas no experimento 1 (Tabela 3) foram escolhidas como ideal para a digestão dos silicatos na amostra de talco, sendo que a porcentagem de óxido de silício encontrada na amostra foi em média de 59,79%, e 59,9% como valor teórico fornecido pelo fabricante. A figura 14 exemplifica os resultados das duas condições de digestão e o uso do óxido de lantânio para a leitura das amostras.

FIGURA 14 – Valores de porcentagem do SiO_2 encontradas nos experimentos 1 e 2 e valor teórico da amostra de talco.



FONTE - Elaborada pelo autor.

A condição empregada para a digestão da amostra de talco no experimento 1 com a adição de óxido de lantânio corroboram com as condições descritas na literatura, sendo que digestões envolvendo ácido fluorídrico em misturas ácidas apresentam melhores resultados para exposição de todo silício presente na amostra em comparação as digestões que utilizam outras soluções ácidas (COEDO *et al.*, 1997; FERRI, *et al.*, 1998; UENG *et al.*, 2005).

5.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO DESENVOLVIDO

5.2.1 SELETIVIDADE

Para avaliar a seletividade do método empregado foram preparadas oito replicatas independentes da solução branco, sendo estas preparadas e analisadas pelo procedimento otimizado, em ambas as curvas, analítica e fortificada.

A espectrometria de emissão atômica permite diferenciar vários elementos em uma mesma amostra e o uso do lantânio permite eliminar possíveis interferentes, enquanto o uso do plasma eleva a seletividade e agrega precisão nos resultados. A seletividade pode ser afetada pelo uso de reagentes contaminados fazendo com que a seletividade do método seja prejudicada. Este problema pode ser minimizado com o ajuste do ponto zero da curva com uma solução branco preparada com a ausência do analito de interesse, sendo possível assim eliminar possíveis contribuições de Si^{+4} presentes nos reagentes (CATARINO, *et al.*, 2002; KMETOV *et al.*, 2003).

5.2.2 LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO

Segundo o INMETRO, 2016 os limites de detecção e quantificação podem ser calculados da seguinte maneira: o limite de quantificação (LQ) pode ser igual ou maior ao primeiro ponto da curva analítica, sendo recomendado

adotar para o LQ a concentração mais baixa da curva. No presente trabalho, este ponto foi definido em 0,25 mg.L⁻¹.

Para o limite de detecção, o valor pode ser determinado pela equação 3 logo abaixo:

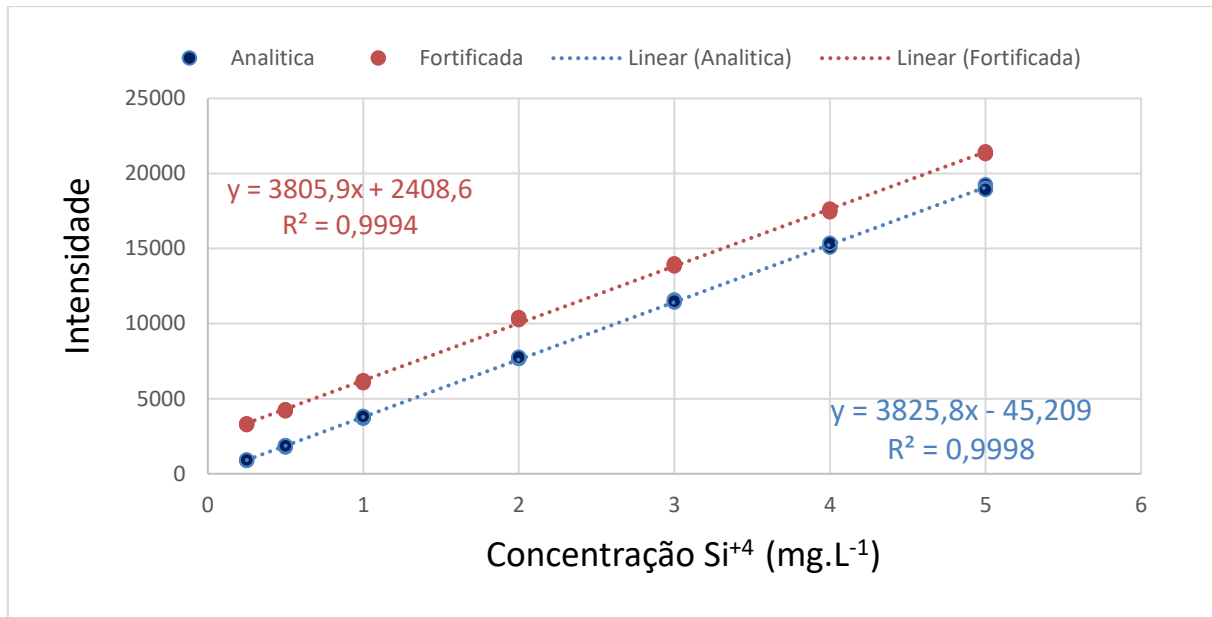
$$LD = LQ / 3,3 \quad (\text{Equação 3})$$

O LD calculado pela equação acima (adotando o LQ de 0,25 mg.L⁻¹) foi então determinado como 0,075 mg.L⁻¹.

5.2.3 LINEARIDADE E EFEITOS DE MATRIZ

Segundo o INMETRO 2016, para a determinação da linearidade são necessários no mínimo cinco pontos para a construção de uma curva de trabalho com três réplicas em cada ponto. Neste trabalho foram avaliados sete níveis de concentração com três réplicas em cada nível de ambas as curvas (analítica e fortificada). As réplicas de calibração fornecem informações sobre a variabilidade inerente das medidas da resposta (erro puro). Através da regressão linear foram obtidos os dados de calibração com seus coeficientes de determinação (r^2) superiores a 0,999 (Figura 15).

FIGURA 15 – Curvas de calibração obtidas na avaliação da linearidade com faixa de concentração entre 0,25 a 5,0 mg.L⁻¹, com suas respectivas equações e coeficientes de determinação (r^2).



FONTE - Elaborada pelo autor.

Para a verificação das curvas é recomendado (INMETRO 2016) avaliar três pontos de verificação (baixa, média e alta concentração) com no mínimo três réplicas por ponto. Foram avaliados três pontos independentes para ambas as curvas, com os valores de intensidades obtidos e utilizando a equação da reta de cada curva. Deste modo, foi possível avaliar a linearidade de ambas as curvas e a existência do efeito matriz. A tabela 10 apresenta os valores de intensidade e seus respectivos valores de concentração teórica e a concentração obtida pela equação.

TABELA 10 – Valores de intensidade média e concentração (mg.L⁻¹) obtida através da equação da reta de ambas as curvas.

Concentração teórica (mg.L ⁻¹)	Curva Analítica		Curva fortificada	
	Intensidade	Concentração obtida	Intensidade	Concentração obtida
0,75	2865,1	0,76	5358,2	0,77
1,50	5767,37	1,52	8389,13	1,57
3,50	13485,76	3,54	15574,76	3,45

FONTE - Elaborada pelo autor.

Para a verificação estatística dos valores de inclinação e intercepto foi plotada uma tabela ANOVA. Segundo o INMETRO 2016, caso o valor do teste F não seja significativo, a matriz não causa efeito sobre a precisão por nível de concentração, e se o teste T também não for significativo. A matriz não causa um efeito sobre o resultado por nível de concentração, demonstrando assim a não existência de um efeito matriz nas amostras. A tabela 11 apresenta as tabelas ANOVA, Estatística de regressão, Resultados de resíduos e resultados de probabilidade.

TABELA 11 – Tabelas ANOVA, Estatística de regressão, Resultados dos resíduos e probabilidade.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>			
Regressão	1	4,1146210	4,114621064	1543,028	0,016203148			
Resíduo	1	0,0026665	0,002666588					
Total	2	4,1172876						

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	-0,0745	0,0593	1,2557	0,4281	-0,8279	0,6790	-0,8279	0,6790
Variável X 1	1,0403	0,0265	39,281	0,01620	0,7038	1,3769	0,7038	1,3769

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,999676119
R-Quadrado	0,999352343
R-quadrado ajustado	0,998704687
Erro padrão	0,051639021
Observações	3

<i>Resultados de resíduos</i>			
<i>Observação</i>	<i>Y previsto</i>	<i>Resíduos</i>	<i>Resíduos padrão</i>
1	0,731827868	0,028869587	0,790637793
2	1,560340583	-0,041046904	-1,124132254
3	3,524551507	0,012177317	0,333494461

<i>Resultados de probabilidade</i>	
<i>Percentil</i>	<i>Y</i>
16,66666667	0,760697455

50
83,33333333

1,519293678
3,536728824

FONTE - Elaborada pelo autor.

O F significativo demonstrou valor de 0,016 e o T student em -1,2557 tais valores são extremamente baixos confirmando a ausência do efeito matriz na curva. O intercepto da curva ficou em -0,0745 com seu valor entre -0,8279 a 0,6790 passando pelo ponto zero, e a inclinação da reta em 1,0403 com seus valores entre 0,7038 a 1,3769, com r^2 acima de 0,999.

5.2.4 PRECISÃO E EXATIDÃO

O desvio padrão relativo (DPR) foi utilizado para avaliar a receptibilidade do método. Segundo Ribani e colaboradores, 2004 quando o valor de DPR for inferior a 20% o método é considerado preciso. Os valores obtidos em ambas as curvas, analítica e fortificada foram considerados precisos pois estão abaixo do valor estabelecido de 20%. A tabela 12 apresenta os resultados.

TABELA 12 - DPR avaliado para ensaios de precisão em três níveis diferentes de concentração.

Curva	Concentração (mg.L-1)	Valores experimentais					DPR (%)
Analítica	0,25	0,24	0,25	0,26	0,24	0,25	3,37
	2,0	2,02	2,03	2,05	1,98	1,99	1,43
	5,0	5,00	5,09	4,96	4,87	4,93	1,65
Fortificada	0,25	0,24	0,25	0,24	0,24	0,25	2,24
	2,0	1,97	2,0	1,98	2,01	2,00	0,82
	5,0	4,98	5,07	4,85	4,89	5,03	1,87

FONTE - Elaborada pelo autor.

Com a avaliação da exatidão, o método nos permite estimar os resultados encontrados nos ensaios de recuperação, onde os valores recuperados estejam mais próximos possíveis dos valores estabelecidos.

A tabela 13 apresenta os valores de exatidão avaliados no método através das taxas de recuperação com os resultados obtidos nas curvas, analítica e fortificada.

TABELA 13 - Taxas de recuperação dos níveis avaliados.

Concentração (mg.L ⁻¹)	Valores experimentais					Média	DP	DPR, %	Recuperação, %
0,75	0,73	0,73	0,74	0,74	0,74	0,7375	0,0050	0,6780	98,33
1,50	1,50	1,47	1,50	1,50	1,48	1,490	0,0141	0,9491	99,33
3,50	3,51	3,50	3,51	3,54	3,47	3,506	0,0251	0,7159	100,17

FONTE - Elaborada pelo autor.

Os valores de recuperação nos três níveis de concentração realizados neste trabalho estão dentro dos limites aceitáveis sugeridos pela tabela 2 na página 21(AOAC 2012).

5.2.5 APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS

Após validação e otimização do método foram analisadas sete amostras de cada linha de produção da Bracell São Paulo, cujas amostras foram coletadas em datas diferentes para uma melhor avaliação do processo. Os resultados estão apresentando na tabela 14.

TABELA 14 – Teor de Si^{+4} encontrado nas amostras pelo método desenvolvido otimizado e validado nas três linhas de produção da Bracell-SP comparado ao método convencional segundo norma ABNT NBR ISO 776.

Amostras	Linha 1 (% Si^{+4})		Linha 2A (% Si^{+4})		Linha 2B (% Si^{+4})	
	Conv.	Desenvolvido	Conv.	Desenvolvido	Conv.	Desenvolvido
A	0,101	0,110	0,050	0,055	0,046	0,051
B	0,094	0,103	0,055	0,062	0,059	0,066
C	0,095	0,105	0,054	0,059	0,056	0,062
D	0,091	0,101	0,960	0,045	0,035	0,394
E	0,112	0,126	0,029	0,033	0,034	0,038
F	0,087	0,096	0,036	0,041	0,046	0,050
G	0,100	0,115	0,056	0,062	0,052	0,059

FONTE - Elaborada pelo autor.

Os resultados das três linhas de produção foram avaliados pela tabela ANOVA e estão apresentados na tabela 15.

TABELA 15 – Resultados da avaliação das análises das três linhas de produção da Bracell-SP.

Anova: Fator único						
Resumo						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Linha 1	7	14,6	2,085714	0,028462		
Linha 2A	7	7,02	1,002857	0,04849		
Linha 2B	7	7,13	1,018571	0,048448		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5,393781	2	2,69689	64,51891	6,17E-09	3,554557
Dentro dos grupos	0,7524	18	0,0418			
Total	6,146181	20				

FONTE - Elaborada pelo autor.

A avaliação dos resultados mostra um valor de F calculado de 64,51 maior que o F tabelado de 3,55 e o valor de P menor que 0,05 indicando que a

diferença dos resultados é maior quando comparadas entre os grupos de amostra do que a diferença dentro de cada grupo de amostra. A média dos resultados da Linha 1 sendo diferente dos resultados da Linha 2A e B.

A tabela 16 mostra a avaliação dos dados apenas para as Linhas 2A e B.

TABELA 16 – Avaliação das Linhas 2A e B.

Anova: Fator único						
Resumo						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Linha 2A	7	7,02	1,002857	0,04849		
Linha 2B	7	7,13	1,018571	0,048448		
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,000864	1	0,000864	0,017832	0,895983	4,747225
Dentro dos grupos	0,581629	12	0,048469			
Total	0,582493	13				

FONTE - Elaborada pelo autor.

A avaliação dos resultados mostra F calculado de 0,017 menor que o F tabelado de 4,74 e o valor de P em 0,895 maior que 0,05 indicando que os valores entres os grupos não apresentam diferenças significativas entre si, mostrando uma homogeneidade entre as linhas 2A e B.

6 CONCLUSÕES

O estudo de validação da metodologia de quantificação do silício em amostras de celulose tipo kraft por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas atendem às figuras de mérito evoluídas, cujo método se mostrou simples e de fácil execução, possibilitando gastos mínimos de reagentes e amostras. A metodologia foi executada a partir dos parâmetros exigidos na norma do INMETRO (DOC-CGRE-008, de agosto de 2016) garantindo assim a qualidade e a precisão dos resultados obtidos.

Os resultados de seletividade, limite de quantificação, linearidade, precisão e exatidão, avaliados como parâmetros de validação, demonstram que a metodologia desenvolvida para a digestão das amostras celulose tendo o talco de silicato de magnésio como referência para quantificação do silício, foi satisfatória, e todos os valores observados encontram-se dentro das faixas estabelecidas pela norma do INMETRO 2016. Foi evidenciada a presença de efeito matriz nas análises realizadas, tendo em vista que a curva de calibração ficou abaixo do valor referência, mostrando uma interação do analito de interesse com outros compostos da matriz. O uso do La_2O_3 faz-se necessário para a leitura das amostras e do padrão de referência, minimizando as interações do metal de interesse com outros elementos, sendo que a diluição também contribui para minimizar o efeito matriz.

As avaliações das amostras reais das três linhas de produção da Bracell São Paulo demonstram uma variação nos resultados do silício entre as Linhas 1 e Linha 2 (A e B). Esta diferença se caracteriza pelo fato da Linha 2 ter sua produção iniciada em 2021 com avançados sistemas de cleaners para a máxima remoção de inorgânicos presentes na celulose. Os resultados entre as linhas 2A e B, não demonstram diferenças significativas entre si, apresentando uma homogeneidade entre ambas.

A execução deste trabalho proporcionou o desenvolvimento do colaborador, possibilitando sua volta ao meio acadêmico e assim estreitando os vínculos entre a indústria e o meio acadêmico. Também, beneficiou de forma direta a empresa com o desenvolvimento de método para quantificação o silício em amostras de celulose, uma vez que está análise era realizada por meios gravimétricos e seu tempo de análise era longo (aproximadamente de 12 horas) e agora poderá ser realizada em menos de 3 horas, auxiliando o processo em relação a qualidade de seus produtos e a dosagens dos produtos químicos.

O conhecimento adquirido também poderá ser utilizado na capacitação dos demais membros do laboratório, aumentando assim o quadro de profissionais capacitados para a realização dessa análise.

7 REFERÊNCIAS

ABTCP. Pagina institucional. São Paulo, SP. Disponível em: <<https://www.abtcp.org.br/quem-somos/osetor/o-setor>>, Acesso em: 18 maio. 2022.

AGILENT TECHNOLOGIES. Princípios da Espectroscopia Atômica. Desenvolvendo uma Ciência melhor. Disponível em: <[5991-6593 Agilent Atomic Spectroscopy Hardware PTBR.pdf](#)>. Acesso em: 25 de agosto de 2022.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). Peerverified Methods Program. Manual on polices and procedures. Gaithersburg, Maryland: AOAC, 1998.

BECKER, J. S. Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications. John Wiley and Sons. West Sussex: 2007. 514p

BIAZUS, A.; HORA, A. B.; LEITE, B. G. P. **Panorama de mercado: celulose**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, v.32, p. 311-270, 2010. Disponível em: <<http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1312> > Acesso em: 05 maio de 2022.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 1997. Disponível em: https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/gde_concepts-of-icp-oes-booklet.pdf. Acesso em: 12 de setembro de 2022.

BRACELL. Pagina institucional. Disponível em: <<https://www.bracell.com/>>, Acesso em: 8 de maio de 2022.

BRUCE, B.; MINKKINEN, P.; RIEKKOLA, M. L. Practical method validation: validation sufficient for an analysis method. Mikrochim. Acta., v. 128, p. 93- 106, 1998.

Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Guia de validação e controle de qualidade analítica: fármacos em produtos para alimentação e medicamentos veterinários / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. — Brasília. Mapa/ACS, 2011. 72 p.

CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, p.556. 2008.

CATARINO, S.; CURVELO-GARCIA, A. S.; SOUZA, R. B. Determination of zinc in wine by flame atomic absorption spectrometry (FAAS): validation of the analytical method. *Ciência Téc. Vitiv.*, v. 17, n. 1, p. 15-26, 2002.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Editora Interciência Ltda, Rio de Janeiro – RJ, 2000, 606 p.

COMPORTAMENTO DA PRODUÇÃO MUNDIAL DE CELULOSE E SUAS OPORTUNIDADES. Disponível em: <<http://www.madeiratotal.com.br/comportamento-da-producao-mundial-de-celulose-e-as-oportunidades-para-o-brasil/>>, Acesso em: 20 de maio de 2022.

COEDO, A.G.; DORADO, M.T.; PADILLA, I.; ALGUACIL, F. Preconcentration and Matrix Separation of Precious Metals in Geological and Related Materials Using Metalfix-Chelamine Resin Prior to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 340, n. 1- 3, p. 31-40, 1997.

CUBA-CHIEM, L. T.; LE HUYNH; RALSTON, J.; BEATTIE, D. A. In Situ Particle Film ATR FTIR Spectroscopy Mechanism, pH Effects, and Adsorption Kinetics. *Langmuir*, vol. 24, p. 8036-8044, 2008.

D'ALMEIDA, Maria Luiza Otero. **Celulose: área celulose e papel**. São Paulo: Senai-sp Editora, 2013. 352 p.

EURACHEM Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Magnusson, B. and U. Örnemark (Ed.), 2014.

FERREIRA, Artur Gonçalves. **Meteorologia prática**. São Paulo: Oficina de Textos, 2006. 192 p.

FERREIRA, Márcia Miguel Castro. **QUIMIOMETRIA: Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas: Editora Unicamp, 2015. 496 p.

FERRI, T.; ROSSI, S.; SANGIORGIO, P. Simultaneous determination of the speciation of selenium and tellurium in geological matrices by use of an iron (III)-modified chelating resin and cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, v. 361, n. 1-2, p. 113-123, 1998.

FOELKEL, Celso. **Individualização das Fibras da Madeira do Eucalipto para a Produção de Celulose Kraft**. Eucalyptus Online Book & Newsletter, 2009.

Disponível em:
http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT16_IndividualizacaoFibras.pdf,
Acesso em 15 de julho 2020.

GINÉ ROSIAS, M. F. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente - ICP-AES. Piracicaba - SP: CENA - Centro de Energia Nuclear na Agricultura/USP - Universidade de São Paulo, 1998.

GONZÁLEZ, A. G.; HERRADOR, M. A. A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. Trends in Analytical Chemistry, v. 26, n. 3, p. 227-238, 2007.

GREEN, J. M., 1996. A practical guide to analytical method validation. Anal. Chem., v. 68, p. 305-309.

GUILHEN, S. N.; PIRES, M. A. F.; DANTAS, E. S. K. Validação de metodologia analítica para determinação de mercúrio total em amostras de urina por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (cv-aas) Estudo de caso. Quim. Nova, Vol. 33, No. 6, 1285-1290, 2010.

HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

HEWITT, P. G., Física Conceitual - Editora: BOOKMAN, Porto Alegre, 9ª edição, p. 371- 528, 2002.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; Princípios de Análise Instrumental, Bookman Companhia Editora LTDA. Porto Alegre, 5ª edição, p. 115-274, 2002.

HOU, X.; JONES, B. T. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Winston-Salem, USA: R.A. Meyers, 2000.

RELATÓRIO ANUAL IBA. Disponível em:
<<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2022-compactado.pdf>> Acesso em: 26 de dezembro de 2022.

ICH: Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, in Q2(R1). ICH Harmonised Tripartite Guideline: London, 2005.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. Orientação sobre validação de métodos analíticos – DOQ-CGCRE-008. Rio de Janeiro: INMETRO - Instituto

Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. DOC-CGCRE-008, Rev 05, 2016.

JUNQUEIRA, C. Luiz e CARNEIRO, José. **Biologia Celular e Molecular**, Editora Guanabara/Koogan, 8ª edição. 2005, 332 p.

MÚLTIPLOS USOS DA MADEIRA. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/pdf/multiplos-usos-da-madeira.pdf>>, Acesso em: 15 de maio de 2020.

KMETOV, V.; STEFANOVA, V.; HRISTOZOV, D.; GEORGIEVA, D.; CANALS, A. Determination of calcium, iron and manganese in moss by automated discrete sampling flame atomic absorption spectrometry as an alternative to the ICP-MS analysis. *Talanta*, v. 59, p. 123-136, 2003.

KUBICEK, A.; JOPP, F.; BRECKLING, B.; LANGE, C.; REUTER, H. Contextoriented model validation of individual-based models in ecology: Ahierarchically structured approach to validate qualitative, compositional and quantitative characteristics. *Ecological Complexity*. Vol. 22, p. 178-191, 2015.

NADKARNI, R. A. Applications of Microwave Oven Sample Dissolution in Analysis. *Analytical Chemistry*, v. 56, n. 12, p. 2233-2237, 1984.

NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES (NATA). Technical note 17: format and content of test methods and procedures for validation and verification of chemical test methods. Sydney: NATA, 1997.

MORAES, Francisco de Assis Bertini; PIRATELLI, Claudio. Processo de fabricação de celulose e papel com modelagem matemática: Fabricação de celulose e papel. São Paulo: Novas Edições Acadêmicas 2014, 204p.

PIEL, A. Plasma Physics: An Introduction to Laboratory, Space, and Fusion Plasma. 2nd edition, Springer International Publishing AG 2017. Acesso em 22 de janeiro de 2023. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=9cA0DwAAQBAJ&pg=PR8&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

PINTO, F. G.; ESCALFONI JUNIOR, R.; SAINT'PIERRE, T. D. Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples By icp-ms: a critical review. *Analytical Letters*, v. 45, p. 1537–155, 2012.

RIBANI, M.; BOTOLLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova* [online]. 2004, v. 27, n. 5. Acesso em 16 de setembro de 2022, pp.

771-780. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>>. Epub 17 Set 2004. ISSN 1678-7064.

SILVEIRA, E. L. C., COELHO, R. C.; MOITA NETO, J. M.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. Determinação de metais em óleos lubrificantes, provenientes de motores de ônibus urbano, utilizando a FAAS. *Química Nova*, v. 33, p. 1863-1867, 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo – SP: Cengage Learning, cap. 24 e 26. 2010.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2002, 836 p.

THOMPSON, M., ELLISON, S. L. R., WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis - IUPAC technical report. *Pure and Applied Chemistry*, 74(5): p. 835-855, 2002.

UENG, R.L.; JIANG, S.J.; WAN, C.C. E SAHAYAM, A.C. Microwave Assisted Volatilization of Silicon Fluorides for the Determination of Trace Impurities in High Purity Silicon Powder and Quartz by ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, v. 536, p. 295-299, 2005.

Valderrama, P.; Braga, J. W. B.; Poppi, R. J. Estado da Arte de Figuras de Mérito em Calibração Multivariada. *Quim. Nova*, vol 32, nº5, 1278-1287, 2009.

ZEMANSKY, M. W.; SEARS, F. W.; *Física IV - Ótica e Física Moderna*. Editora: Pearson Education, São Paulo, 12ª edição, p. 179-209, 2009.