

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ E SUAS CINZAS EM RELAÇÃO A CONTAMINANTES INORGÂNICOS E MINERAIS POR TÉCNICAS DE ESPECTROMETRIA ATÔMICA.

EMANOELLI RESTANE LOPES¹; JENNIFER DA SILVA²; ALINE LISBÔA
MEDINA³; ADRIANE MEDEIRO NUNES⁴; ANDERSON SCHWINGEL RIBEIRO⁵

¹Universidade Federal de Pelotas – emanoellilopes@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – jennidasilvasls@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – medinaline@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – adriane.mn@hotmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – andersonsch@hotmail.com

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 de arroz, com mais de 50% da produção de arroz irrigado localizada no estado do Rio Grande do Sul (Ministério da agricultura - Arroz). (ORESTE, JESUS, *et al.*, 2013) 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, MARCHEZAN e AVILA, 2008). Por esta razão, é necessário encontrar formas de reutilização para este sub-produto. Por apresentar um alto poder calorífico, cerca de 16,3MJ/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 do ponto de vista tecnológico, além de apresentar baixos impactos ecológicos, visto que todo o CO₂ produzido na queima volta para o ciclo de carbono da biosfera terrestre. (FOLETTTO, HOFFMANN, *et al.*, 2005).

Com a queima deste subproduto, uma quantidade significativa de cinzas é gerada como resíduo, ptendo em vista que a cinza representa aproximadamente 4% em peso do arroz em casca. Cabe salientar que, nenhum outro resíduo da agricultura produz tanta cinza quando queimado, grande parte dessas cinzas apresentam características pozolânicas, podendo ser usadas na indústria cimenteira (PRUDÊNCIO JUNIOR, SANTOS e DAFICO). Outra forma de aplicação da cinza da casca de arroz é na agricultura, devido aos minerais presentes na sua composição como ferro, sódio, magnésio, potássio e fósforo. Devido a sílica presente na sua composição, as cinzas também podem ser utilizadas na fabricação de cerâmica e na indústria automotiva (HOFFMANN, JAHN, *et al.*).

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 como Arsênio, Cádmio e Chumbo nestas matrizes, o que pode causar contaminação por volatilização durante a queima da casca do arroz ou contaminação do solo se estiverem presentes nas cinzas resultantes ao serem descartadas ou utilizadas na agricultura como fertilizantes. Outro agravante é que estes elementos tem a característica de serem tóxicos mesmo em baixas concentrações devido a capacidade de bioacumulação no organismo (MINISTÉRIO DA SAÚDE).

Frente a esta problemática, e por se tratar de matrizes complexas, fica evidente a necessidade do desenvolvimento e da validação de métodos analíctos voltados principalmente ao estudo da etapa de preparo da amostra para posterior

análise de metais. Desta forma, o presente trabalho de pesquisa tem como principal objetivo o desenvolvimento de um método analítico de decomposição ácida para a determinação de metais em amostras de casca e cinzas da casca de arroz onde será investigada principalmente a etapa de preparação das amostras. Este estudo irá utilizar um sistema de digestão ácida sob refluxo de baixo custo, o qual caracteriza-se pela utilização de pequenas quantidades de reagentes. Para a otimização das melhores condições de trabalho o experimento será realizado a partir de um planejamento estatístico. Após a decomposição das amostras a determinação de Cd, Sb, Zn, V, Cu, Ti, Ni, Ca, Co, Mg, Fe, Mo, Mn, Cr, Al, Na e Li será feita por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).

2. METODOLOGIA

As amostras de casca de arroz (CA) e cinza da casca de arroz (CCA) utilizadas neste trabalho são oriundas de três empresas de beneficiamento de arroz localizadas na região sul do Rio Grande do Sul, que utilizam a casca de arroz como insumo energético na geração de calor para secagem de grãos e de vapor para o processo de parboilização. O processo de queima se dá em um sistema contínuo e automático em que a casca de arroz desliza no interior da fornalha por meio de uma grelha deslizante a uma velocidade que se altera conforme a quantidade e a vazão de ar que entra no sistema. A fornalha opera a uma temperatura próxima a 800°C e o tempo de queima é de aproximadamente 5 minutos.

Para este estudo foram coletadas cinco amostras de CA e outras cinco amostras de CCA de cada empresa, totalizando quinze amostras de CA e quinze amostras de CCA. A seguir as amostras de CA foram moídas, com o auxílio de um multiprocessador de alimentos até ficarem na forma de pó. Após, 250mg de cada amostra foram pesadas, misturadas, homogeneizadas e armazenadas em um recipiente de vidro, formando uma amostra composta. Para os testes realizados com as CCA foi utilizado uma das amostras coletadas na segunda empresa, a qual não necessitou tratamento de moagem. Todas as amostras utilizadas foram secas em estufa até peso constante.

Para o preparo das amostras foi utilizado um sistema proposto por Oreste, Jesus, *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 continuamente circulada dentro do dedo frio, com temperatura controlada através de um banho termostatzado, com o objetivo de promover o resfriamento da parte superior do tubo digestor, o que promove a recirculação dos ácidos dentro do tubo maior. Este sistema é semi-fechado com uma tampa de PTFE, que contém uma ranhura possibilitando o alívio da pressão no interior do tubo.

A massa de amostra de CA utilizada foi de 250 mg. Foi realizado um planejamento estatístico, através do software Statística 7.0, com o intuito de determinar a porcentagem de HNO₃ em relação a quantidade de H₂SO₄ utilizados na digestão, a temperatura do bloco digestor e o tempo de permanência dos tubos no mesmo, como descrito na Tabela 1. Os valores de porcentagem 40, 48, 60, 72 e 80% descritos na tabela abaixo, 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.

Tabela 1. Variáveis estudadas para otimização do método proposto de preparo das amostras de casca de arroz

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	1	1,68
Porcentagem de HNO_3 e H_2SO_4 (%)	40	48	60	72	80
Tempo (min)	60	95	150	205	240
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	150	180	225	270	300

Após, as amostras foram transferidas para tubos de polipropileno e aferidas com água deionizada a 50 mL. Com base nas superfícies de resposta geradas pelo software, foi estabelecida uma condição de preparo das amostra de casca de arroz, com volume de 3,6 mL de HNO_3 e 1,4 mL de H_2SO_4 , temperatura de 225°C e tempo de 205 min. A mesma condição foi utilizada no preparo da amostra de cinza da casca de arroz.

Este procedimento de preparo de amostras foi realizado para as amostras de CA e CCA fortificadas (com concentrações conhecidas dos elementos de interesse), bem como para as amostras de CA e CCA não fortificadas, para que fosse possível a realização do estudo de recuperação dos analitos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Visando obter uma decomposição ácida mais eficiente das amostras de casca de arroz no sistema sob refluxo, foi utilizado um delineamento experimental para otimizar as condições de trabalho, que avaliou as seguintes variáveis independentes: porcentagem ácido nítrico em relação ao ácido sulfúrico (% de ácido), tempo de digestão (t) e temperatura (T). Foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR), 2^3 com 3 pontos centrais e 6 pontos axiais, totalizando 17 ensaios realizados de forma aleatória de acordo com a ordem das análises arranjadas pelo software Statistica 7.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, EUA). As variáveis dependentes (respostas selecionadas) foram os sinais analíticos obtidos para cada um dos elementos estudados (Cd, Sb, Zn, V, Cu, Ti, Ni, Ca, Co, Mg, Fe, Mo, Mn, Cr, Al, Na e Li).

Após a realização dos 17 ensaios e obtenção das respostas para os elementos analisados, foi possível observar que somente os elementos Mg, Mo, Na, e Fe mostraram respostas estatisticamente significativas. Para o Mg, a resposta aumentou proporcionalmente com a concentração de HNO_3 . O Mo apresentou melhor resposta para todas as variáveis independentes nos valores próximos ao ponto central, para o Na apenas o tempo foi significativo apresentando também maiores respostas nos valores próximos ao ponto central, diferentemente do Fe que apresentou melhores respostas para os menores valores de tempo, a porcentagem de HNO_3 também foi estatisticamente significativa para o Fe, aumentando proporcionalmente com a resposta.

Com o intuito de encontrar uma condição compromisso que fosse satisfatória para os quatro elementos (Mg, Mo, Na e Fe), foi estabelecido a seguinte condição, 72% de HNO_3 (3,6 mL de HNO_3 e 1,4 mL de H_2SO_4), 205 min e 225°C .

Essa condição estabelecida pelo estudo estatístico foi utilizada para o preparo das amostras de CA e CCA, fortificadas (com concentrações conhecidas dos analitos de interesse), assim como para as amostras não fortificadas, possibilitando a aplicação de um estudo de recuperações dos analitos com o objetivo de avaliar a exatidão do método proposto.

Após, as amostras foram analisadas por um espectrometro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES), que apresentou resultados de parâmetros de mérito satisfatórios para ambas as amostras, com coeficiente de correlação linear superior a 0,99 para todos os elementos, boa sensibilidade para a faixa de trabalho utilizada (0,5 ppm a 5 ppm) e baixos limites de detecção.

Os valores de recuperação do analitos analisados (Cd, Sb, Zn, V, Cu, Ti, Ni, Ca, Co, Mg, Fe, Mo, Mn, Cr, Al, Na e Li) para as amostras de casca de arroz ficaram entre 90,5 e 103,6 %. E para as amostras de cinza da casca de arroz os valores de recuperação encontrados foram de 81,2 e 110,3%. Para ambas amostras os valores de %RSD foram inferiores a 10% apontando a precisão do método proposto.

4. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos foi possível observar que o método proposto de digestão ácida acoplado ao sistema de refluxo utilizado para o preparo das amostras de casca e cinzas de casca de arroz apresentou-se como um método eficiente e simples, com exatidão e precisão adequadas para a análise de metais por MIP OES, sendo uma alternativa promissora aos métodos convencionais de análise.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FOLETTTO, E. L. et al. Aplicabilidade das Cinzas da Casca de Arroz. **Quimica Nova**, Santa Maria, v. 28, n. 6, p. 1055-1060, 2005.
- HOFFMANN, R. et al. **Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte**. Universidade Federal de Santa Maria – Centro de Tecnologia. Santa Maria. Disponível em: <http://coral.ufsm.br/cenergia/images/arte_final.pdf>. Acesso em: 24 jul 2016.
- MINISTÉRIO da agricultura - Arroz. **Ministério da agricultura**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz/saiba-mais>>. Acesso em: 28 julho 2016.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. 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. PARECER TÉCNICO Nº 070 CGV AM/SVS/MS/2008**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/0330EB12/ParecerTec070-08_MSaude.pdf>. Acesso em: 23 Jul 2016.
- ORESTE, E. Q. et al. New Design of Cold Finger for Sample Preparation in Open System: Determination of Hg in Biological Samples by CV-AAS. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 5-9, 2013.
- PRUDÊNCIO JUNIOR, L. R.; SANTOS, S.; DAFICO, D. D. A. Cinza da casca de arroz. **Coletânea Habitare - vol. 4 - Utilização de Resíduos na Construção Habitacional**. Disponível em: <<http://www.habitare.org.br/pdf/publicacoes/arquivos/132.pdf>>. Acesso em: 02 jul 2016.
- WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. D. Arroz: Composição e Características Nutricionais. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, n.4, p.1184-1192, jul, 2008.