

TATIANE RODRIGUES DE ABREU

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE
TALCO EM POLPA CELULÓSICA POR ESPECTROFOTOMETRIA
ABSORÇÃO ATÔMICA**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Produção Vegetal, área de concentração em Produção Vegetal do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Produção Vegetal.

Área de concentração: Produção Vegetal

Orientador: Prof. Flaviano Oliveira Silvério

Montes Claros – MG
2015

TATIANE RODRIGUES DE ABREU

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE
TALCO EM POLPA CELULÓSICA POR ESPECTROFOTOMETRIA
ABSORÇÃO ATÔMICA**

Professor Flaviano Oliveira Silvério
Orientador (ICA/UFMG)

Aprovada em 11 de dezembro de 2015.

Montes Claros – MG
2015

“E agora, que a glória seja dada a Deus, o qual, por meio do seu poder que age em nós, pode fazer muito mais do que pedimos ou até pensamos! A Ele a glória por todos os tempos e para todo o sempre! Amém!” (Efésios 3.20-21).

RESUMO

O talco ou silicato de magnésio é um mineral de ocorrência natural que tem sido amplamente utilizado em indústrias de papel e celulose. É comumente utilizado como aditivo de enchimento em alguns tipos de papéis e adsorvente do *pitch* (depósito pegajoso formado no maquinário). Entretanto, o talco adicionado no processo pode permanecer no sistema e se depositar nas fibras de celulose. Este silicato pode afetar o contato entre as fibras, levando a redução da resistência do papel, por isso, a presença de talco é considerada um parâmetro de qualidade, determinando a aplicação final do papel. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e validar uma metodologia analítica rápida e eficiente para quantificar o teor de talco em polpa celulósica. A determinação foi realizada através do teor de magnésio presente no talco. Para essa determinação, inicialmente, as amostras de polpa foram submetidas à digestão em forno micro-ondas e, posterior análise por espectrometria de absorção atômica com chama. Foram avaliadas quatro condições de digestão. Para a validação, foram considerados os parâmetros de linearidade, efeito de matriz, limite de detecção, limite de quantificação, seletividade, precisão e exatidão. A metodologia otimizada e validade foi aplicada em amostras reais. As curvas de calibração apresentaram coeficientes de determinação superiores a 0,999 e o LQ da curva foi 0,002% de talco em polpa. Os DPR para a precisão foram inferiores a 8,0% e os ensaios de recuperação, referentes à exatidão do método foram de 92,60% a 96,19% para a curva na matriz. A metodologia foi rápida, de fácil execução, precisa, exata e sensível na quantificação de talco em polpa celulósica e papel.

PALAVRAS-CHAVE: Talco, silicato de magnésio, digestão de silicato, polpa celulósica.

ABSTRACT

Talc or magnesium silicate is a mineral of natural occurring that has been widely used in the pulp and paper industries. It is commonly used as a filler additive in some types of papers and adsorbents of the pitch (sticky deposit formed in the machinery). However, the talc added in the process may remain in the system and depositing on the pulp fibers. This silicate may affect the contact between the fibers, leading to reduction in the strength of the paper, because of it, the presence of talc is considered a quality parameter, determining the final application of the paper. This way the aim of this study was to develop and validate a rapid and efficient analytical methodology to quantify the talc content in cellulosic pulp. The determination was performed using the magnesium content present in the talc. For this determination, initially, the pulp samples were subjected to digestion in a microwave oven and, later analysis by spectrometry of atomic absorption with flame. Four conditions of digestion were evaluated. For validation, we considered the linear parameters, matrix effects, detection limit, quantification limit, selectivity, precision and accuracy. The optimized methodology and validity was applied in real samples. Calibration curves presented determination coefficients greater than 0.999 and LQ of the curve was 0.002% of talc in pulp. The RSD for the precision were less than 8.0% and recovery experiments concerning the accuracy of the method were from 92.60% to 96.19% for the curve in the array. The methodology was fast, easy to perform, precise, accurate and sensitive in quantification of talc in cellulosic pulp and paper.

KEYWORDS: Talc, magnesium silicate, silicate digestion, cellulosic pulp.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA – Agencia Nacional de Vigilância Sanitária

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel

DEPEC – Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos

EAA – Espectroscopia de Absorção Atômica

IBÁ – Instituto Brasileiro de Árvores

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

LQ – Limite de Quantificação

SECEX – Secretaria de Comércio Exterior

DPR – Desvio Padrão Relativo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura química do talco com destaque para o magnésio presente na estrutura desse silicato.....	19
Figura 2 - Representação das etapas utilizadas na digestão ácida das amostras (1° Etapa) e da neutralização do ácido fluorídrico (2° Etapa) para a determinação de Mg no talco.....	30
Figura 3 - Esquema da composição das curvas analíticas no solvente e na matriz.....	33
Figura 4 - Ilustração das soluções branco preparadas (no solvente e na matriz), utilizadas no ajuste do zero no espectrômetro de absorção atômica.....	34
Figura 5 - Valores obtidos de massa de magnésio em cada condição de digestão (em 10 mg de talco), e massa de magnésio teórico presente na estrutura do talco em mg g^{-1}	37
Figura 6 - Representação das curvas de calibração obtidas na avaliação da linearidade para as curvas no solvente (■) e na matriz (■) na faixa de concentração entre 0,075 a 1,0 mg L^{-1} , com respectivas equações e coeficientes de determinação (R^2) em destaque.....	41
Figura 7 - Comparação dos níveis de concentração nas curvas médias no solvente (■) e na matriz com diluição (■) e sem diluição (■)	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros avaliados na etapa de digestão das amostras de talco para a análise de Mg em digestor micro-ondas (Condições adaptadas da Metodologia de Ueng e colaboradores, 2005).....	29
Tabela 2 -	Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica para análise do magnésio.....	32
Tabela 3 -	Tratamento estatístico das condições de digestão das amostras de talco pelo teste de <i>Tukey</i> com 95% de probabilidade	38
Tabela 4 -	Desvio padrão relativo (DPR) nos três níveis de concentração avaliados nos ensaio de precisão.....	43
Tabela 5 -	Taxas de recuperação % nos três níveis de concentração avaliados nos ensaio de exatidão.....	43
Tabela 6 -	Teores de talco (mg de talco por g de polpa e porcentagem) encontrados em amostras de polpas celulósicas de indústria de papel e celulose.....	45

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	15
2.1	O setor industrial de celulose e papel.....	15
2.2	Produção de celulose.....	16
2.3	Talco.....	18
2.4	Técnicas de análise de talco.....	21
2.5	Validação.....	22
2.5.1	Seletividade.....	23
2.5.2	Limite de quantificação (LQ).....	24
2.5.3	Linearidade.....	24
2.5.4	Precisão.....	25
2.5.5	Exatidão.....	25
2.5.6	Efeito de matriz.....	26
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	27
3.1	Materiais.....	27
3.2	Equipamentos.....	27
3.3	Preparo de soluções padrão.....	27
3.3.1	Solução de lantânio.....	27
3.3.2	Solução de magnésio.....	28
3.4	Otimização da metodologia de digestão das amostras de talco.....	28
3.4.2	Procedimento de digestão.....	30
3.4.3	Procedimento de neutralização.....	31
3.4.4	Diluição das amostras.....	31
3.5	Análise por espectroscopia de absorção atômica por chama.....	32
3.6	Curvas de calibração.....	32
3.7	Figuras de mérito.....	34
3.7.1	Seletividade.....	34
3.7.2	Limite de quantificação (LQ).....	35
3.7.3	Linearidade de resposta do método e efeito de matriz.....	35
3.7.4	Precisão e exatidão.....	35

3.7.5	Análise de amostras reais.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	Digestão das amostras.....	37
4.2	Validação do método desenvolvido.....	39
4.2.1	Seletividade.....	39
4.2.2	Limite de quantificação (LQ).....	39
4.2.3	Linearidade e efeitos de matriz.....	40
4.2.4	Precisão e exatidão.....	42
4.2.5	Aplicação em amostras reais.....	44
	CONCLUSÃO.....	46
	REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

A indústria de papel e celulose se destaca como um dos principais setores da base florestal no Brasil. Em 2013, o segmento foi responsável pela produção de cerca de 15,1 milhões de toneladas de celulose e 10,4 milhões de toneladas de papel. Essa produtividade expressiva aliada à qualidade da celulose para exportação conferiu ao Brasil a quarta colocação no ranking dos maiores produtores mundiais de celulose, e a nona em fabricação de papel (BRACELPA, 2014). Esse setor é um dos principais consumidores de silicato de magnésio, material comercialmente conhecido como talco (GRIBBLE *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2011).

O talco é um mineral de ocorrência natural que possui fórmula química $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ e propriedades como: suavidade e untuosidade ao tato, resistência ao choque térmico, leveza, hidrofobicidade natural, alto poder de lubrificação e capacidade de absorção de compostos lipofílicos e inércia química (CAMARA, 2003; PONTES; *et al.*, 2005; GRIBBLE *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2011). Essas características favorecem o uso deste material em diversos segmentos industriais como cosméticos, cerâmica, tintas e revestimentos, defensivos agrícolas, plásticos, borrachas, materiais refratários e produtos farmacêuticos (BABA, *et al.*, 2015; OHENOJA, *et al.*, 2015). No setor de celulose e papel, o talco pode ser utilizado nas duas principais etapas do processo produtivo com diferentes finalidades.

Na etapa de extração da celulose, o talco é usado eficientemente na adsorção do *pitch*, devido as suas propriedades hidrofóbicas (KOWALSKI *et al.*, 1993; GUTIÉRREZ *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2012; XIAO *et al.*, 2014). O *pitch* é um depósito adesivo e pegajoso que apresenta composição química complexa, sendo constituído, principalmente, por extrativos lipofílicos da madeira e aditivos adicionados ao processo de obtenção da celulose (HUBE *et al.*, 2006; GANTENBEIN *et al.*, 2009; STACK *et al.*, 2014). Este resíduo, ao se aglomerar pode se depositar no maquinário causando incrustações e

danos, bem como perdas na produção, aumento de episódios de manutenção nos equipamentos da fábrica e diminuição da qualidade da celulose e do papel (HUBE *et al.*, 2006; GANTENBEIN *et al.*, 2009; STACK *et al.*, 2014). O talco é retirado juntamente com os extrativos lipofílicos e demais aditivos durante etapas de lavagens da polpa (LEE *et al.*, 2012). Entretanto, parte desse mineral pode permanecer impregnado na polpa.

Na etapa de produção do papel, o talco é empregado como carga mineral de enchimento de papéis de impressão, escrita, embalagens e outros; melhorando propriedades importantes como espalhamento da luz, opacidade, brilho e diminuição da permeabilidade, o que resulta, por exemplo, em uma maior proteção dos alimentos à luz (GAO *et al.*, 2011; CHAUHAN *et al.*, 2013a). (KALLIO *et al.*, 2006; GANTENBEIN *et al.*, 2011a). A adição do talco diminui ainda a demanda de energia no processo de fabricação de papel, devido a uma menor utilização de massa fibrosa por massa de papel (DONG *et al.*, 2008; CHAUHAN *et al.*, 2011). No entanto, a presença de agentes de enchimento, por afetar o contato entre as fibras celulósicas, pode levar a uma redução da resistência do papel (CHAUHAN *et al.*, 2013b).

Dessa forma, o teor de talco impregnado na polpa após a adsorção do *pitch* e/ou presente no papel como enchimento mineral é considerado um parâmetro de qualidade que pode determinar sua utilização final, pois a presença desse silicato é indesejável na fabricação de alguns tipos de produtos, como o papel higiênico. A análise quantitativa do talco nessas matrizes tem sido realizada por técnicas como a análise térmica e a difração por raios-X (TAPPI T 665 cm-02, 2002). No entanto, é importante o desenvolvimento de técnicas de análise cada vez mais eficientes e menos onerosas para a quantificação desse mineral.

A espectroscopia de absorção atômica é uma técnica amplamente utilizada para quantificação de metais em diferentes matrizes como: água, peixes e frutos do mar, vegetais, alimentos (JAMALI *et al.*, 2014; PSOMA, *et al.*, 2015), fígado bovino (NOMURA, *et al.*, 2006; SOUZA *et al.*, 2007),

entre outros, obtendo resultados precisos e confiáveis. Dessa forma, o desenvolvimento de uma metodologia para a quantificação de talco em polpa celulósica por espectroscopia de absorção atômica, a partir do magnésio presente na estrutura desse silicato, pode resultar em uma técnica mais simples e rápida de quantificação.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O setor industrial de celulose e papel

O setor de celulose e papel se destaca na indústria nacional de base florestal. De janeiro a setembro de 2015 o segmento foi responsável pela produção de cerca de 12,7 milhões de toneladas de celulose e mais de 7,8 milhões de toneladas de papel (SERRO, 2015). O que garantiu ao Brasil estar um lugar no ranking dos maiores produtores mundiais de celulose e papel (BRACELPA, 2014). As exportações desse segmento no ano de 2013 totalizaram US\$ 7,2 bilhões, que em termos físicos, correspondeu a 9,4 milhões de toneladas de celulose e 1,9 milhão de toneladas de papel (SECEX, 2013; IBÁ, 2014).

O Brasil também se tornou referência no cenário internacional pela utilização de recursos naturais renováveis, pois toda a celulose produzida no país é obtida da polpação de madeira proveniente de florestas plantadas. Isso diferencia o produto brasileiro e garante maior competitividade em relação aos maiores produtores mundiais de celulose, que ainda tem utilizado florestas nativas para suprirem sua demanda (MAIOLINO *et al.*, 2010; IBÁ, 2015).

O melhoramento genético promoveu o desenvolvimento de clones resistentes à pragas e doenças, com crescimento mais rápido e fibras de melhor qualidade que, somado ao clima favorável e os avanços nas tecnologias de manejo das áreas, faz das florestas plantadas do Brasil as mais produtivas do mundo, com ciclos de produção de aproximadamente sete anos e produtividade média de 44 m³/ha/ano (MAIOLINO *et al.*, 2010).

As atividades ligadas à produção de celulose e papel geram diretamente 128 mil postos de trabalho, sendo 77 mil na indústria e 51 mil nas florestas, além de 640 mil empregos indiretos. Estes trabalhadores estão distribuídos nas 220 empresas presentes em 540 municípios,

localizados em 18 estados brasileiros. A área territorial referente às florestas do setor está dividida em 2,2 milhões de hectares de floresta plantada para fins industriais; 2,9 milhões de hectares de florestas preservadas e 2,7 milhões de hectares de área florestal total certificada. No ano de 2012 as exportações movimentam US\$ 6,7 bilhões, sendo o saldo comercial de US\$ 4,7 bilhões e R\$ 3,5 bilhões de impostos pagos (BRACELPA, 2014).

Considerando a variabilidade que existe dentro da árvore, entre árvores, e entre espécies de eucalipto, as empresas vêm investindo em pesquisas direcionadas na seleção de clones que apresentam melhores características de densidade, teor de extrativos, teor de lignina e rendimento do processo (GUTIÉRREZ *et al.*, 2009). Estas características influenciarão na demanda de carga alcalina, na produção do digestor e na carga de sólidos para a caldeira de recuperação. A competitividade das indústrias de celulose e papel depende dessa seleção de clones superiores que permitam a otimização da produtividade e qualidade do processo, resultando em um produto aceito internacionalmente (FANTUZZI-NETO, 2012).

2.2 Produção de celulose

Existem diversas fontes de celulose na natureza, dentre elas podemos citar: o algodão, o bagaço de cana, o talo do milho, a palha de arroz/trigo, o bambu e o rami (KALIA 2011; PEPE, 2011). Entretanto, as fibras de origem arbórea são a matéria prima mais empregada para a fabricação de papel, chegando a representar, aproximadamente, 96% das fibras de celulose usadas para essa finalidade (DEPEC, 2015).

A grande utilização da celulose de espécies arbóreas está relacionada a características da madeira como a conformação e as dimensões das fibras que influenciam diretamente no aproveitamento e rendimento da polpa celulósica. Além disso, as propriedades inerentes às

fibras influenciam nas características do papel a ser produzido (PEPE, 2011; GARMAROODY, *et al.*, 2012).

A celulose proveniente da madeira pode ser de fibra longa ou fibra curta. No Brasil as fibras longas são provenientes do gênero *Pinus* e utilizadas na produção de papéis com maior resistência, como os papéis para embalagem. A celulose de fibra curta é produzida a partir do gênero *Eucalyptus*, e sua utilização está relacionada à confecção de papéis finos como papéis para imprimir e escrever, entre outros (KILULYA *et al.*, 2014). O Brasil se destaca como maior produtor mundial de fibra curta (celulose de eucalipto) (MAIOLINO *et al.*, 2010, IBÁ, 2015).

As espécies arbóreas são formadas principalmente pelos elementos químicos: carbono (49%-50%), hidrogênio (6%), oxigênio (44%-45%) e nitrogênio (0,1%-1%). A madeira é formada por diversos tipos de células com funções específicas. Estas, por sua vez são constituídas por uma série de macro e micromoléculas orgânicas e inorgânicas em diferentes proporções – celulose (~45%), hemicelulose (~30%), lignina (~20%), extrativos (~3%) e cinzas. Essa variedade de compostos faz da madeira um material muito heterogêneo (de GRUYTER, 2009; BOTREL *et al.*, 2010; KALIA 2011).

Para a separação das fibras celulósicas dos demais componentes é utilizado o processo de polpação. Neste processo são rompidas as ligações existentes entre as estruturas da madeira, dissociando-as em fibras individualizadas. A ruptura das ligações e a separação das fibras podem ser feitas pelo método químico, mecânico ou pela combinação dos dois (PERISSOTTO, 2005; NAVARRO, 2007).

O método químico é o mais utilizado para a obtenção da polpa celulósica. A polpação Kraft é o método químico mais difundido e foi antecedido pelo processo soda, sendo uma modificação do mesmo. Este processo utiliza a combinação de dois reagentes químicos: o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S). Cavacos de madeira picados são tratados com essa mistura em vasos de pressão, denominados digestores.

Depois de preenchido o digestor, a temperatura é elevada geralmente a 170°C (MANJI *et al.*, 2005; PERISSOTTO, 2005). Após essa etapa, a madeira desfibrada, ou pasta celulósica, passa por um processo de depuração e lavagens sucessivas para retirada do licor negro e de cavacos mal cozidos. Entretanto, existem alguns resíduos que seguem juntamente com a polpa para as etapas consecutivas do processo, e formam aglomerados pegajosos denominados *pitch* (HUBE *et al.*, 2006; GANTENBEIN *et al.*, 2009; STACK *et al.*, 2014).

Pitch representa um depósito adesivo que possui composição química complexa, sendo constituído, principalmente, por extrativos lipofílicos da madeira que podem se aglomerar e se depositar na máquina de papel causando perdas na produção, aumento de episódios de manutenção no maquinário da fábrica e diminuição da qualidade do papel (HUBE *et al.*, 2006; GANTENBEIN *et al.*, 2009; THORN, 2009; STACK *et al.*, 2014).

O controle paliativo mais utilizado pelas empresas é a utilização do silicato de magnésio, comercialmente conhecido como talco. Esse silicato, devido a sua hidrofobicidade natural, tem a capacidade de adsorver compostos lipofílicos dispersos em água. Agregando-se ao *pitch*, o talco diminui sua pegajosidade. Assim, a aglomeração talco-*pitch* torna-se não aderente, podendo ser facilmente removida nos processos de lavagem da polpa (CAMARA, 2003; CRUZ *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2012).

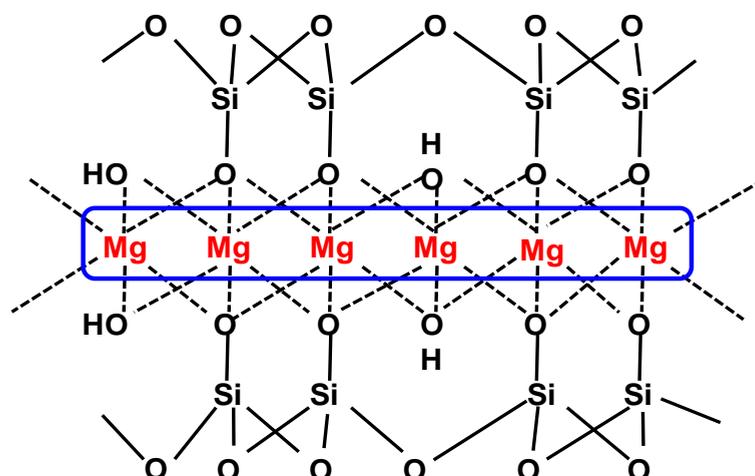
2.3 Talco

O talco é um mineral de ocorrência natural do tipo filossilicato de magnésio hidratado, amplamente utilizado na indústria de papel e celulose. Possui fórmula química $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Este mineral puro apresenta composição química teórica de MgO (óxido de magnésio)=31,7%;

SiO_2 (óxido de silício)=63,5% e H_2O (água)=4,8% (WESOLOWSKI, 1984; PONTES; *et al.*, 2005; GRIBBLE *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2011).

O silicato de magnésio possui estrutura de camada tripla, em que uma camada de hidróxido de magnésio está colocada entre duas camadas compostas unitariamente por tetraedros de SiO_4^{-4} , como mostra a Figura 1 (WALLQVIST *et al.*, 2006; WALLQVIST *et al.*, 2007).

FIGURA 1 – Representação da estrutura química do talco com destaque para o magnésio presente na estrutura desse silicato



Fonte: Adaptado de WALLQVIST *et al.*, 2007.

O talco é um material sem cheiro característico que não apresenta solubilidade em água, bases ou ácidos fracos. Não é um composto explosivo ou inflamável. Algumas características favorecem a larga utilização desse mineral na indústria, tais como: inércia química, suavidade e untuosidade ao tato, alta área superficial, boa retenção como carga, baixa dureza (um na escala de Mohs), densidade de 2,7 a 2,8g/cm³, brilho nacarado, resistência ao choque térmico, leveza, hidrofobicidade natural, alto poder de lubrificação e deslizamento e capacidade de absorção de óleo e graxa (CAMARA, 2003; GAO *et al.*, 2011).

Em função destas características o talco é largamente utilizado em diversos setores industriais, tais como: cosméticos, cerâmica, têxteis, tintas e revestimentos, defensivos agrícolas, plásticos, borrachas, materiais refratários e produtos farmacêuticos (BABA, *et al.*, 2015; OHENOJA, *et al.*, 2015). No setor de celulose e papel, o talco pode ser utilizado nas duas principais etapas do processo produtivo: na extração e beneficiamento da celulose e na produção do papel.

Na etapa de extração da celulose, o talco é utilizado como agente de remoção do *pitch*, em função de possuir propriedades hidrofóbicas (KOWALSKI *et al.*, 1993; GUTIÉRREZ *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2012; XIAO *et al.*, 2014). Além disso, a leveza do talco faz com que esse material fique depositado na superfície da água. Assim, adsorvido ao *pitch* é mais fácil remove-los juntamente com os demais aditivos durante etapas de lavagens da polpa. Posteriormente, esse mineral é recuperado para reciclagem (LEE *et al.*, 2012), podendo parte desse silicato permanecer impregnado na polpa.

Na etapa de produção do papel, o talco é utilizado como carga mineral de enchimento de papéis de impressão, escrita, embalagens e outros (KALLIO *et al.*, 2006; GANTENBEIN *et al.*, 2011a). Sua adição junto às fibras celulósicas melhora propriedades importantes aos papéis como espalhamento da luz, opacidade, brilho e diminuição da permeabilidade, gerando uma maior proteção dos alimentos à luz, por exemplo (GAO *et al.*, 2011; CHAUHAN *te al.*, 2013a). A adição do talco também diminui a demanda de energia no processo de fabricação de papel, devido a uma menor utilização de massa fibrosa por massa de papel (DONG *et al.*, 2008; CHAUHAN *et al.*, 2011). Entretanto, a presença de agentes de enchimento afeta o contato entre as fibras celulósicas, levando a uma possível redução da resistência do papel (CHAUHAN *et al.*, 2013b).

Dessa forma, o teor de talco impregnado na polpa após a adsorção do *pitch* e/ou presente no papel como enchimento mineral pode ser considerado um parâmetro de qualidade, determinando sua utilização final.

2.4 Técnicas de análise de talco

O talco é amplamente utilizado em diversos segmentos industriais em função das suas características desejáveis já citadas anteriormente, e a análise e/ou quantificação desse mineral podem ser realizadas por diferentes técnicas.

A análise do pó de talco para o amianto, por exemplo, pode ser realizada por uma combinação de microscopia de luz polarizada, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X (MILLETTE, 2015).

A constituição de argilominerais contendo talco foi analisada por Varela e colaboradores (2005), por difração de raios-X e fluorescência de raios-X. A técnica de difração de raios-X também foi citada na literatura para quantificação do talco em excipientes de medicamentos e amostras de papel (FAN *et al.*, 2014). Além da técnica citada anteriormente, a análise do talco no papel também pode ser realizada por análise térmica (TAPPI T 665 cm-02, 2002), difração a laser e por microscopia eletrônica de varredura (CHAUHAN *et al.*, 2013).

A espectroscopia de absorção atômica é uma técnica amplamente utilizada na quantificação de metais em matrizes ambientais e alimentares como água, peixes e frutos do mar, vegetais, alimentos e vinho (CATARINO *et al.*, 2002; JAMALI *et al.*, 2014; PSOMA *et al.*, 2015), em amostras biológicas como fígado bovino (NOMURA *et al.*, 2006; SOUZA *et al.*, 2007), urina, plasma e eritrócitos (SALES *et al.*, 2012) entre outros, obtendo resultados precisos e confiáveis. Assim, o desenvolvimento de uma metodologia para a quantificação de talco em polpa celulósica por espectroscopia de absorção atômica, a partir do magnésio presente na estrutura desse silicato, cria a possibilidade do desenvolvimento de uma técnica simples e rápida de quantificação do mesmo.

No entanto, para possibilitar a aplicação dessa técnica é necessário à utilização prévia de procedimentos de preparo das amostras, para torná-la compatível com a análise em AA. Uma técnica amplamente utilizada é a decomposição em via úmida, que pode ser realizada à pressão atmosférica em sistema aberto (placa aquecedora, banho-maria, bloco digestor, chama do bico de Bunsen) ou em recipiente fechado (bomba de decomposição PTFE clássica, forno digestor de micro-ondas fechado). Essas técnicas utilizam diferentes fontes de energia como a térmica (placa de aquecimento, bloco digestor), a ultrassônica e a radiante (infravermelho, ultravioleta e micro-ondas) (HOENIG, 2001).

A digestão por micro-ondas tem o objetivo de romper todas as ligações químicas entre os componentes do silicato, disponibilizando-os em solução para posterior análise (PINTO *et al.*, 2012). Dessa forma, a quantificação do talco na polpa é realizada de forma indireta, a partir da determinação do Mg^{2+} presente em sua estrutura. A utilização dessa técnica apresenta-se como uma alternativa aos procedimentos convencionais, reduzindo o tempo de preparo de amostras, além de minimizar possíveis perdas dos componentes mais voláteis e diminuir problemas com contaminação (ARRUDA *et al.*, 1997).

2.5 Validação

A etapa de validação tem o objetivo de assegurar que serão obtidos resultados confiáveis em uma rotina de análises (GONZÁLEZ *et al.*, 2007). Empregando esta ferramenta de acreditação, o método analítico é avaliado quanto à confiabilidade em produzir dados precisos referentes a uma amostra, sendo realizada após etapas de seleção, desenvolvimento e otimização do método (BRUCE *et al.*, 1998; RIBANI *et al.*, 2004). Ou seja, é a confirmação de que o método proposto atende aos requisitos para as operações analíticas pretendidas (ISO, 2004).

Agências de regulação disponibilizam roteiros para procedimentos de validação. No Brasil, estes roteiros podem ser disponibilizados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). Roteiros de validação também podem ser disponibilizados por agências internacionais como a American Society for Testing and Materials (ASTM) e a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

Existem parâmetros bem definidos para a validação que devem se adequar aos objetivos de uso da análise. E como critérios para avaliar o desempenho do método, podem-se destacar as seguintes figuras de mérito:

2.5.1 Seletividade

A seletividade é a capacidade do método de distinguir acurada e especificamente o analito de interesse na presença dos componentes da matriz e possíveis interferentes, submetidos às condições de ensaio estabelecidas. Ou seja, a seletividade indica o quanto o método é indiferente à presença de interferentes presentes na matriz da amostra. Logo, é a habilidade do método em medir somente o que é pretendido (GREEN,1996; NATA, 1997; AOAC, 1998).

Em geral, a técnica de espectroscopia por absorção atômica permite diferenciar o metal de interesse de outros elementos. Isto se deve, na maioria das vezes, a utilização de equipamentos como lâmpadas de cátodo oco que emitem um comprimento de onda específico para o analito estudado (CATARINO, *et al.*, 2002).

Entretanto, dependendo da natureza da matriz da amostra, os interferentes presentes podem inibir ou contribuir para que o sinal atribuído ao analito aumente, resultando em uma quantificação errônea de sua concentração (EURACHEM, 1998).

2.5.2 Limite de quantificação (LQ)

O LQ representa o menor valor determinado com confiabilidade analítica. É definido como a menor quantidade ou concentração que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exatidão (EURACHEM, 1998).

Não existe um consenso entre as agências regulamentadoras sobre a forma de determinação do limite de quantificação de um método. Conforme o procedimento seja instrumental ou não, o LQ pode ser obtido com base na avaliação visual, na relação sinal: ruído, no desvio padrão da resposta e da inclinação, no desvio padrão do branco e na curva de calibração (ICH, 1995).

2.5.3 Linearidade

A linearidade é a capacidade do método em obter resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito dentro da faixa de trabalho especificada, tanto diretamente quanto por meio de uma transformação matemática bem definida. (NATA, 1997; SHABIR, 2003).

Nem sempre o modelo linear de resposta é obtido. Segundo a lei de Lambert-Beer, existe uma relação linear entre a absorvância e a concentração num pequeno intervalo de 0 a 1 de absorvância. Entretanto, mesmo num intervalo tão pequeno de concentrações, podem existir condições em que essa lei não seja aplicável em função da curvatura de calibração (LIMBEK *et al.*, 1986). De acordo com os mesmos autores, a maior ou menor severidade da curvatura depende do elemento de análise.

2.5.4 Precisão

A precisão representa o grau de concordância entre resultados de testes sucessivos e independentes, conduzidos sob as mesmas condições de medição. É normalmente especificado em termos de desvio padrão ou o desvio padrão relativo (DPR), obtidos em ensaios de fortificação/recuperação do analito (EAL, 1997; THOMPSON, 2002). Normalmente, o DPR sugerido deve ser inferior a 20% (ICH, 1995; THOMPSON *et al.*, 2002; IMETRO, 2003; RIBANI *et al.*, 2004).

2.5.5 Exatidão

A exatidão é um procedimento analítico que expressa o grau de concordância entre os resultados obtidos em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro, ou seja, é a proximidade do valor medido ao valor verdadeiro para a amostra. Em geral, a exatidão está relacionada a um dado nível de confiança, ou seja, sempre está associada a valores de precisão (ICH, 1995).

Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência; comparação entre métodos; ensaios de recuperação e adição padrão (RIBANI *et al.*, 2004). A recuperação (ou fator de recuperação-R) é definida como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada. Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos, geralmente, estão entre 70 e 120%, com precisão de até $\pm 20\%$ (RIBANI *et al.*, 2004).

2.5.6 Efeito de matriz

O efeito de matriz é a avaliação das interferências sobre o analito através da comparação dos sinais deste em diferentes níveis de concentrações na presença e ausência da matriz. A intensidade do efeito de matriz pode variar de uma amostra para outra, ou de acordo com a concentração do analito na matriz (PINHO, 2007), em que os interferentes ou componentes da matriz podem inibir, distorcer ou superestimar a detecção do sinal ou concentração do analito (EURACHEM, 1998).

Em espectroscopia de absorção atômica, essa diminuição ou aumento do sinal do analito pode estar relacionado a fatores como: dificuldade na aspiração da solução de análise e mudanças na eficiência da nebulização da amostra pelo equipamento. Isto, na maioria das vezes, está associado a características da amostra como viscosidade e concentração de interferentes na matriz da amostra (CHAVES *et al.*, 2008; RAPOSO *et al.*, 2015).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais

As amostras de polpa celulósica foram obtidas de uma indústria brasileira de celulose e papel. Solução padrão de magnésio a 1000 mg L^{-1} , padrão de talco (350 mesh), óxido de lantânio (99,99% m/m) e ácido fluorídrico (40% v/v) foram obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). Ácido Bórico – H_3BO_3 (99,5% m/m) foi adquirido da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil), e ácido clorídrico - HCl (37% v/v) da CRQ (São Paulo, Brasil) e ácido nítrico – HNO_3 (65% v/v) da Dinâmica (Brasil). As amostras de papel isentas de talco foram obtidas da Santher (São Paulo, Brasil).

3.2 Equipamentos

Para o preparo das amostras foi utilizado balança analítica Shimadzu (modelo AUW220D) com precisão de $\pm 0,00001 \text{ g}$ e forno digestor de micro-ondas Mars 6 (CEM, USA). As análises foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica AA240FS (Varian, Brasil).

3.3 Preparo de soluções padrão

3.3.1 Solução de lantânio

Apenas o átomo no estado fundamental ou neutro pode absorver a radiação eletromagnética característica desse elemento, que é emitida pela lâmpada de cátodo oco. Entretanto, na chama podem ocorrer interações do metal de interesse com outros elementos formando compostos estáveis,

que são difíceis de serem quebrados. Isso diminui a presença de átomos livre na chama, gerando resultados mais imprecisos. O lantânio funciona como um cátion protetor que compete com o metal de interesse pela formação do composto estável. Se o cátion protetor estiver em concentração mais alta, o metal de interesse é liberado para formar o estado atômico obtendo-se de resultados mais exatos (SILVEIRA *et al.*, 2010). Dessa forma, para a determinação do magnésio, uma solução de óxido de lantânio foi adicionada durante o preparo das amostras.

A solução estoque de lantânio 5% (m/v) foi preparada através da solubilização de La_2O_3 em solução de ácido nítrico 1:3. Para manter a proporção ácida do meio reacional durante as análises e evitar a formação de precipitados nas amostras, o volume das soluções de análise foram aferidos com água ultrapura acidificada com ácido nítrico, na proporção 3:1 (água / ácido nítrico).

3.3.2 Solução de magnésio

A solução de trabalho (50 mg L^{-1}) de Mg^{2+} foi preparada a partir de diluição da solução estoque (1000 mg L^{-1} de Mg^{2+}), e posteriormente, diluída nas seguintes concentrações para a curva de calibração: 0,075, 0,15, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Foi adicionado solução de lantânio na concentração final de 1% (m/v) em cada ponto da curva de calibração. Em seguida, as soluções foram armazenadas em frascos de plástico à temperatura ambiente.

3.4 Otimização da metodologia de digestão das amostras de talco

3.4.1 Parâmetros de otimização

A digestão das amostras de talco foi realizada em forno digestor de micro-ondas equipado com bandeja do tipo Xpress e tubos de teflon com

proteção de Kevlar. Para promover a quebra das ligações entre os componentes do silicato e disponibilização do metal de interesse para a análise, com maior economia de reagente e menor tempo de análise, foram avaliadas na otimização: massa da amostra de talco, composição dos ácidos (reagentes) e tempo de digestão. A temperatura final de permanência da digestão permaneceu constante a 200 °C. Essas variáveis foram empregadas em quatro condições de digestão das amostras (1, 2, 3 e 4) como mostra a Tabela 1.

As condições utilizadas foram adaptadas do método proposto por Ueng e colaboradores (2005).

Tabela 1 – Parâmetros avaliados na etapa de digestão das amostras de talco e polpa celulósica empregando forno digestor de micro-ondas (Condições adaptadas da Metodologia de Ueng e colaboradores, 2005).

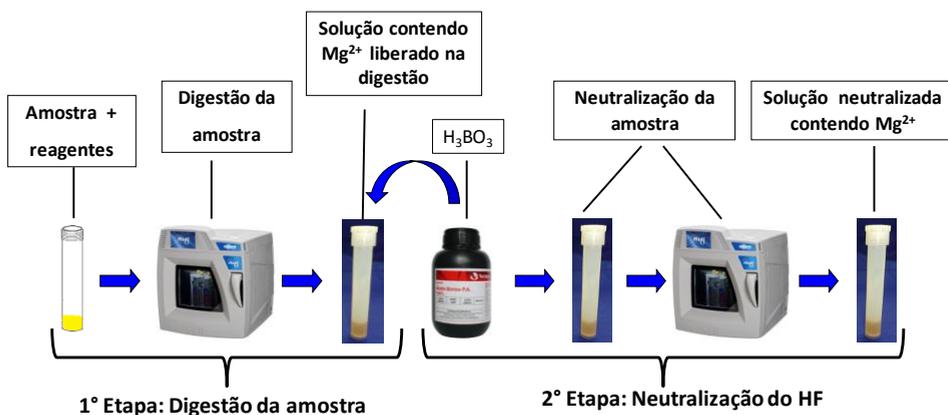
Condição	Massa da amostra (mg)	Reagentes	Tempo de digestão (Minutos)
1	10, 200 e 500	5mL HF + 3mL HNO ₃ + 2mL HCl	50
2	10, 200 e 500	10 mL HF + 3 mL HNO ₃	105
3	10, 200 e 500	10 mL HF + 3 mL HNO ₃	124
4	10, 200 e 500	8 mL HF + 3 mL HNO ₃ + 5 mL H ₂ O	50

Fonte: Elaborado pela autora.

3.4.2 Procedimento de digestão

A digestão foi realizada utilizando 10 mg de amostra de talco e 5,0 mL HF, 3,0 mL HNO₃, 2,0 mL HCl. A potência do forno de micro-ondas utilizada variou de 900 a 1050 W, o tempo de rampa foi de 20 minutos até a temperatura de 200° C e permanência por 15 minutos. Para segurança do operador o sistema foi mantido em arrefecimento por 15 minutos. Após a digestão o extrato obtido foi submetido a uma etapa adicional de neutralização. O experimento foi realizado em cinco replicatas independentes de cada condição de digestão (Figura 2).

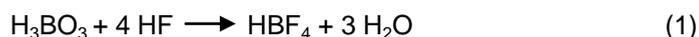
FIGURA 2– Representação das etapas utilizadas na digestão ácida das amostras (1° Etapa) e da neutralização do ácido fluorídrico (2° Etapa) para a determinação de Mg no talco



Fonte: Elaborado pela autora.

3.4.3 Procedimento de neutralização

Após a digestão das amostras, o excesso de ácido fluorídrico foi neutralizado para evitar possíveis danos às peças de vidro e quartzo do equipamento, além de possibilitar mais segurança ao analista no preparo e análise das amostras. Essa neutralização do HF foi realizada com ácido bórico, como representado na Figura 2. Nas amostras digeridas foi adicionado 0,45 g de H₃BO₃ por mL de HF. Essa reação forma como produto o ácido tetrafluobórico, cuja equação química balanceada está apresentada na Equação 1 (NADKARNI, 1984; PINTO *et al.*, 2012).



A digestão de neutralização foi realizada adicionando-se 2,25 g de H₃BO₃ a solução digerida. A potência do forno de micro-ondas utilizada variou de 900 a 1050 W, o tempo de rampa foi de 18 minutos até a temperatura de 170° C e permanência por 10 minutos. Para segurança do operador o sistema foi mantido em arrefecimento por 15 minutos. Após a digestão, o extrato obtido foi filtrado para eliminar possíveis partículas sólidas.

3.4.4 Diluição das amostras

O extrato foi diluído 200 vezes. Para isso 25 µL de extrato foi transferido para um balão de 5,0 mL. Neste balão, foi adicionado 1 mL óxido lantânio obtendo concentração final de 1% (KMETOV *et al.*, 2003), com a finalidade de reduzir possíveis interferências. O volume final foi aferido com água acidificada 3:1 - H₂O/HNO₃. Foi aplicada a comparação de médias dos resultados de concentração e absorvância para as condições de digestão

por meio do teste de Tukey. Todos os testes foram efetuados no Programa SAEG 9.1 Demonstração a 95% de probabilidade.

3.5 Análise por espectroscopia de absorção atômica por chama

A análise do Mg^{2+} na absorção atômica por chama foi realizada nas condições estabelecidas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica para análise do magnésio

Variáveis	Condições de operação
Tempo de integração	10 segundos
Lâmpada	Cátodo oco de magnésio
Comprimento de onda	285,2 nanômetro
Slit*	0,5 nanômetro
Mistura de gases	Ar / acetileno

*Slit – fenda que limita a largura da banda espectral ou feixe luminoso

Fonte: Elaborado pela autora.

3.6 Curvas de calibração

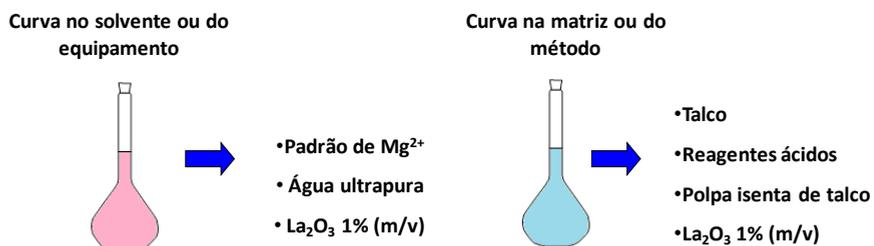
Foram preparadas duas curvas analíticas independentes para o Mg^{2+} , uma no solvente e outra na matriz (Figura 3). A curva analítica no solvente, também chamada curva do equipamento é constituída pelo padrão de magnésio nos seguintes níveis de concentração: 0,075, 0,15, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 $mg L^{-1}$, em água ultrapura (18,2 M Ω). Nestas soluções foi adicionado lantânio em concentração final de 1% (m/v). Após análise dessas soluções, foi construído um gráfico relacionando a absorbância com as respectivas concentrações dos Mg^{2+} . Foram obtidos por meio de

regressão as equações e os parâmetros que permitiram calcular as concentrações do Mg^{2+} nas amostras.

Para a composição da curva na matriz ou curva do método, foram preparadas soluções a partir da digestão das seguintes massas de talco em mg: 10,00, 19,84, 26,46, 52,91, 79,37, 105,83 e 132,29 mg. Para essa digestão foi adicionado juntamente ao talco os componentes da matriz, originados da polpa celulósica isenta de talco, os reagentes ácidos e o lantânio em concentração final de 1%. Para equivaler às mesmas concentrações de magnésio da curva no solvente (0,075, 0,15, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 $mg\ L^{-1}$) as soluções resultantes da digestão de talco, referentes a cada nível de concentração, foram diluídas 1000 vezes.

Nas amostras de talco e polpa celulósica também foram adicionadas a mesma quantidade de lantânio.

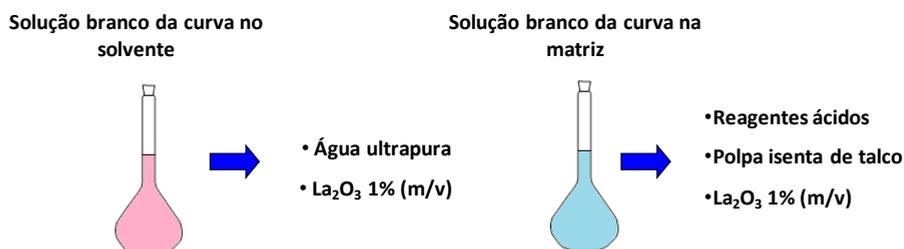
FIGURA 3– Esquema da composição das curvas analíticas no solvente e na matriz.



Fonte: Elaborado pela autora.

Para ambas as curvas analíticas, uma solução denominada branco foi utilizada para ajuste do zero instrumental (Figura 4).

FIGURA 4 – Ilustração das soluções branco preparadas (no solvente e na matriz), utilizadas no ajuste do zero no espectrômetro de absorção atômica



Fonte: Elaborado pela autora.

3.7 Figuras de mérito

O método analítico desenvolvido foi submetido a um processo de acreditação, de acordo com o manual de orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos da IUPAC 2002. O processo de validação é importante para assegurar a confiabilidade do método. As figuras de mérito consideradas, neste trabalho, foram: linearidade do método, efeito de matriz, limite quantificação (LQ), seletividade, exatidão e precisão. Posteriormente, o método otimizado e validado foi aplicado em amostras reais.

3.7.1 Seletividade

A seletividade do método foi avaliada comparando-se os resultados de oito replicatas independentes da solução branco (Figura 4, página 24) preparadas e analisadas conforme o procedimento otimizado. Estas replicatas foram analisadas tanto pela curva de calibração no solvente, quanto pela curva na matriz.

3.7.2 Limite de quantificação (LQ)

A determinação do limite de quantificação (LQ) ou mínimo valor quantificável é particularmente útil quando o analito que se deseja mensurar está presente em quantidades muito baixas na amostra (GUILHEN *et al.*, 2010). Dessa forma, o LQ foi obtido levando-se em consideração a elevada concentração do Mg^{2+} na amostra, a partir da construção da curva analítica.

3.7.3 Linearidade de resposta do método e efeito de matriz

A linearidade de resposta do detector e o efeito de matriz foram verificados pelas curvas analíticas preparadas no solvente e na matriz, conforme descrito no item 3.6, em que o Mg^{2+} foi preparado nas concentrações de 0,075, 0,15, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 $mg L^{-1}$. Após a análise por espectroscopia de absorção atômica por chama, foi construída uma curva analítica, relacionando a absorbância com as concentrações do Mg^{2+} . A linearidade foi avaliada pelo coeficiente de determinação gerado pela regressão polinomial quadrática. Caso essa premissa for confirmada, ambas as curvas serão comparadas para a avaliação do efeito de matriz.

Para verificar o efeito da matriz na análise do magnésio, uma segunda curva na matriz foi preparada conforme descrito no item 2.1.6. No entanto, não houve diluição dos componentes da matriz para a análise desta curva, denominada, curva na matriz concentrada.

3.7.4 Precisão e exatidão

A precisão e exatidão foram determinadas a partir da avaliação dos resultados de sete replicatas idênticas independentes de três concentrações

distintas. As concentrações estudadas foram 1 x LQ (0,075 mg L⁻¹), 2 x LQ (0,15 mg L⁻¹) e 5 x LQ (0,375 mg L⁻¹). A precisão do método foi verificada sob condições de repetitividade, conforme sugerido por Thompson *et al.* (2002), determinando o desvio padrão relativo (DPR). O critério de aceitabilidade para o DPR foi inferior a 20%. (RIBANI *et al.*, 2004).

Avaliou-se a exatidão utilizando ensaios de recuperação para os mesmos níveis de concentração utilizados no estudo de precisão. Essas porcentagens de recuperação foram considerados aceitáveis entre 70 e 120% (THOMPSON *et al.*, 2002).

3.7.5 *Análise de amostras reais*

As amostras de polpa foram coletadas em diferentes etapas do processo de obtenção da celulose. Posteriormente, as amostras foram fragmentadas em tamanhos menores para aumentar a superfície de contato. Para a quantificação do talco, 500 mg das amostras de celulose foram submetidas a metodologia otimizada e validada. O ensaio foi realizado em triplicata.

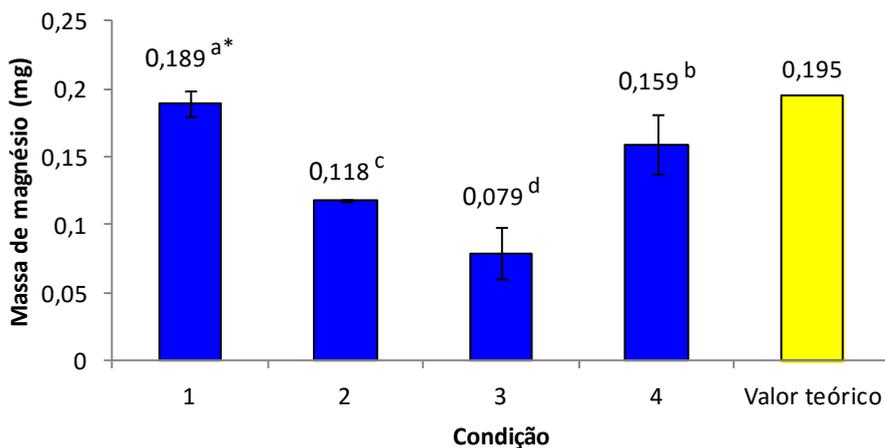
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Digestão das amostras

A primeira parte do trabalho envolveu o estudo das condições de digestão. A quebra das ligações químicas entre os constituintes do silicato disponibilizou os íons de magnésio para o processo, sendo a quantificação do talco realizada de forma indireta, a partir da análise desse metal. Com o objetivo de romper todas as ligações químicas existentes no talco, das massas avaliadas, 10 mg apresentou os melhores resultados, pois massas superiores a essa necessitaram de fatores de diluição superiores a 200 vezes para se ajustarem à curva analítica na etapa de análise por absorção atômica.

As médias do teor de magnésio no talco obtidas em cada condição (página 21) estão apresentadas na Figura 5.

FIGURA 5 – Valores obtidos de massa de magnésio em cada condição de digestão (em 10 mg de talco), e massa de magnésio teórico presente na estrutura do talco em mg g^{-1}



*Comparação das médias dos tratamentos pelo teste de *Tukey* com $\alpha = 5\%$

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados mostraram que as quatro condições de digestão diferiram estatisticamente entre si pelo teste de *Tukey* a 95% de probabilidade (Tabela 3, página 28). A condição 1 foi escolhida para as etapas subsequentes do trabalho, pois apresentou média do teor de Mg^{2+} superior às demais condições e utilizou menor quantidade de reagente. Além disso, a condição de digestão 1 demonstrou maior eficiência na digestão dos silicatos, sendo que o teor de Mg^{2+} obtido por essa (0,189 mg de Mg^{2+} por mg de talco) foi o mais próximo do valor teórico (0,195 mg de Mg^{2+} por mg de talco).

Tabela 3 – Tratamento estatístico das condições de digestão das amostras de talco pelo teste de *Tukey* com 95% de probabilidade

Tratamento	Observações	Médias	Comparações ($\alpha = 5\%$)
1	5	1,89	A
4	5	1,59	B
2	5	1,18	C
3	5	0,79	D

*Médias em mg de Mg^{2+} por mg de talco.

Fonte: Elaborado pela autora.

Condições para a digestão de silicatos descritas na literatura corroboram com os resultados da condição 1 relacionados ao tempo de preparo das amostras. Pois, as digestões que utilizaram ácido clorídrico, como parte da mistura de ácidos, apresentaram tempo de digestão menor em relação às condições de digestão que utilizam somente ácido nítrico e

fluorídrico (COEDO *et al.*, 1997; FERRI, *et al.*, 1998; UENG *et al.*, 2005; EPA 3052).

4.2 Validação do método desenvolvido

4.2.1 Seletividade

A espectroscopia por absorção atômica permite diferenciar o magnésio de outros elementos. Além disso, a utilização de uma lâmpada de cátodo oco específica para este metal e a utilização do lantânio, permite eliminar possíveis interferentes do mesmo (CATARINO, *et al.*, 2002; KMETOV *et al.*, 2003).

Por outro lado, a presença de magnésio proveniente de outras fontes (reagentes e componentes da matriz) faz com que o método perca seletividade. Para minimizar este problema, uma solução branco (Figura. 4, página 24) foi utilizada no ajuste do ponto zero da curva analítica. Dessa forma, foi possível eliminar a contribuição do Mg^{2+} oriundo da matriz e dos reagentes empregados no processo.

4.2.2 Limite de quantificação (LQ)

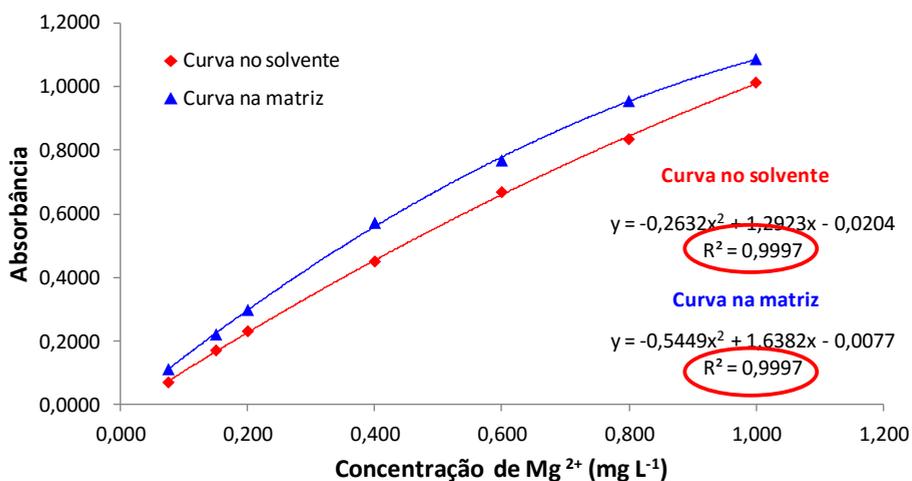
Devido à elevada concentração de magnésio no talco, faz-se necessário a diluição das amostras para as análises por absorção atômica em chama. Por isso, o LQ da metodologia desenvolvida foi definido como o primeiro nível de concentração, $0,075 \text{ mg L}^{-1}$ da curva analítica. Este valor equivale a $0,0198 \text{ mg}$ ou $0,002\%$ de talco por grama de polpa. O teor de talco adicionado a polpa celulósica para a formação dos diferentes tipos de papeis pode variar de isento (quando não a adição de talco ao processo de formação do, a valores superiores a 10% (BRACELPA, 2011/2012),

dependendo da sua finalidade (embalagens, impressão e escrita, etc.). Isso significa que é possível quantificar o talco presente em baixas concentrações na polpa, desde que essa seja superior ao valor do LQ.

4.2.3 *Linearidade e efeitos de matriz*

A linearidade da resposta foi avaliada utilizando sete níveis de concentração, incluindo o limite de quantificação do método. Replicatas de cada ponto de calibração forneceram informações sobre a variabilidade inerente das medidas das respostas (erro puro). Os dados de calibração foram obtidos por regressão polinomial quadrática e os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores a 0,999 (Figura 6).

FIGURA 6 – Representação das curvas de calibração obtidas na avaliação da linearidade para as curvas no solvente (■) e na matriz (▲), na faixa de concentração entre 0,075 a 1,0 mg L⁻¹, com respectivas equações e coeficientes de determinação (R²) em destaque.



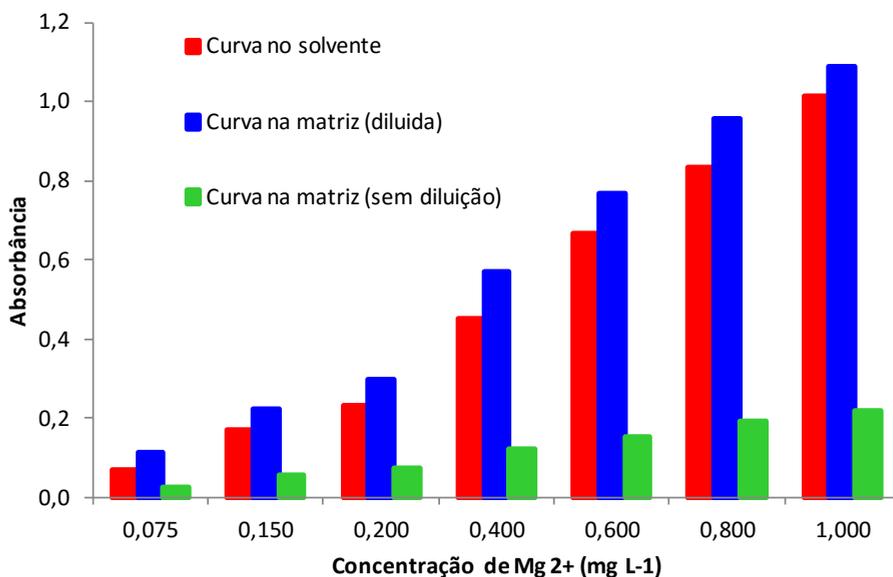
Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados mostraram que as respostas para as curvas preparadas no solvente, na matriz com diluição de 1000 vezes e sem diluição dos componentes foram diferentes, evidenciando um efeito de matriz (Figura 7). Pode-se destacar ainda que a diluição e a adição do La₂O₃ 1% (m/v) minimizaram esse efeito de matriz (Figura 7).

A influência dos componentes da matriz pode resultar em uma redução ou aumento no sinal do analito, devido a fatores como a dificuldade na aspiração da solução de análise e a mudança na eficiência da nebulização da amostra pelo equipamento (CHAVES *et al.*, 2008; RAPOSO

et al., 2015). Segundo os mesmos autores, estes fatores podem estar relacionados com características da amostra como viscosidade e concentração de interferentes na matriz da amostra.

FIGURA 7 – Comparação dos níveis de concentração nas curvas médias no solvente (■) e na curva na matriz com diluição (■) e sem diluição (■).



Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.4 Precisão e exatidão

A repetitividade foi avaliada através do desvio padrão relativo (DPR) (SOUZA *et al.*, 2007). Segundo Ribani e colaboradores, 2004 o método é considerado preciso quando o valor do DPR for inferior a 20%. Os valores

de precisão obtidos no experimento para a curva analítica preparada no solvente e na matriz foram considerados adequados, pois estão abaixo do valor estabelecido para os três níveis de concentração. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Desvio padrão relativo (DPR) nos três níveis de concentração avaliados nos ensaio de precisão

Níveis de concentração	Concentração (mg L ⁻¹)	DPR* (curva no solvente)	DPR (curva na matriz)
1 * LQ	0,075	6,06 %	7,21%
2 * LQ	0,150	4,15 %	4,19%
5 * LQ	0,375	2,94 %	3,46%

*DPR: desvio padrão relativo

Fonte: Elaborado pela autora.

A exatidão demonstra o quanto um método analítico permite que os resultados encontrados nos ensaios de recuperação estejam próximos dos valores estabelecidos pelos guias de recomendação, que em geral aceitam uma variação entre 70 e 120 % (THOMPSON *et al.*, 2002). A exatidão do método foi avaliada através das taxas de recuperação cujos resultados obtidos para as curvas no solvente e na matriz são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Taxas de recuperação % nos três níveis de concentração avaliados nos ensaio de exatidão

Níveis de concentração	Concentração (mg L ⁻¹)	Recuperação (curva no solvente)	Recuperação (curva na matriz)
1 * LQ	0,075	182,67 %	92,93%
2 * LQ	0,150	152,67 %	92,60%

5 * LQ	0,375	134,13 %	96,19%
--------	-------	----------	--------

Fonte: Elaborado pela autora.

A presença do Mg^{2+} oriundo dos componentes da matriz ocasionou uma superestimação do Mg^{2+} proveniente do talco quando utilizada a curva no solvente. Isso porque houve a quantificação do magnésio total presente no sistema:

$$Mg^{2+} \text{ da matriz} + Mg^{2+} \text{ do talco} = Mg^{2+} \text{ total.}$$

No caso da curva na matriz a utilização da solução branco no ajuste do ponto zero da curva analítica influenciou diretamente nas porcentagens de recuperação. Isso porque houve a quantificação do magnésio presente apenas no talco:

$$Mg^{2+} \text{ total} - Mg^{2+} \text{ da matriz (proveniente da solução branco no ajuste do ponto zero da curva analítica)} = Mg^{2+} \text{ do talco.}$$

Dessa forma, a utilização da curva no solvente causaria uma quantificação errônea do talco que apresentaria um teor maior que o real na polpa. Dessa forma, somente os valores obtidos pela curva na matriz, se adequaram aos limites aceitáveis por Thompson e colaboradores, 2002 e Ribani e colaboradores, 2004. Sendo a curva na matriz a melhor opção para as análises de talco em polpa celulósica.

4.2.5 *Aplicação em amostras reais*

A metodologia otimizada e validada foi aplicada para análise de quatro amostras de polpas celulósicas coletadas em diferentes pontos da linha de produção da empresa de papel e celulose brasileira. Os resultados obtidos para o teor de talco na polpa estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Teores de talco (mg de talco por g de polpa e porcentagem) encontrados em amostras de polpas celulósicas de indústria de papel e celulose

Amostra	Talco/Polpa (mg/g)	%Talco na polpa
Amostra 1	0,93	0,090
Amostra 2	0,92	0,093
Amostra 3	1,19	0,110
Amostra 4	1,79	0,180

Fonte: Elaborado pela autora.

A presença de talco nas amostras de polpa celulósica foi eficientemente quantificada pela metodologia desenvolvida, sendo os valores encontrados para as amostras superiores ao LQ da metodologia desenvolvida (LQ = 0,0198 mg ou 0,002% de talco por grama de polpa).

As quantidades de talco aplicadas no processo para a remoção do *pitch* são da ordem de 0,5% a 2,0% em relação à massa seca de celulose. Desta quantidade adicionada ao processo, cerca de 30 a 50% desse silicato pode se depositar na polpa, sendo necessário quantificar o quanto de talco continua retido no produto final (JORDÃO, 1991; CAMARA, 2003).

Além disso, o teor de talco usado como enchimento depende da finalidade do papel. O papel Bouffant, usado na impressão de livros, por exemplo, possui alta carga mineral, com valores superiores a 10% (BRACELPA, 2011/2012).

CONCLUSÕES

Nesse trabalho, a metodologia de quantificação do magnésio foi otimizada e validada para determinação de talco em celulose e papel. O método se apresentou simples, de fácil execução e com gasto reduzido de reagentes e amostras.

Durante a otimização das análises foi realizado um planejamento de soluções branco a serem utilizadas no ajuste do ponto zero da curva analítica, para minimizar a contribuição do Mg^{2+} oriundo da matriz e dos reagentes empregados no processo. O uso dessa solução branco no ajuste do zero do equipamento proporcionou extrações superiores a 92% com DPR menores que 7,21%.

Os resultados obtidos nos parâmetros de validação, como seletividade, limite de quantificação, linearidade, precisão e exatidão indicam que a metodologia desenvolvida é eficiente para a digestão de talco e liberação do Mg^{2+} , possibilitando a quantificação indireta desse silicato em polpa celulósica empregando a técnica de espectroscopia de absorção atômica por chama.

Foi evidenciada a presença de efeito de matriz nas análises realizadas com celulose e papel, entretanto, a diluição dos componentes da matriz, bem como a adição de solução de La_2O_3 minimizaram esses efeitos.

Com base nesse contexto, a análise de magnésio representa uma alternativa viável para a quantificação de talco em polpa celulósica. Isso qualifica a metodologia para o controle do teor de talco em processos de rotina.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução nº 899/2003**: guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Brasília: ANVISA, 2003.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 638-643, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA). **Dados do setor**. 2014. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>. Acesso em: 24 ago. 2015.

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

BABA, A. A.; IBRAHIM, A. S.; RAFIU, B. B.; FOLAHAN, A. A.; ABDUL, G. F. A. Purification of a Nigerian talc ore by acid leaching. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 476-483, 2015.

BOTREL, M. C. G.; TRUGILHO, P. F.; ROSADO, S. C. S.; SILVA, J. R. M. Seleção de clones de *Eucalyptus* para biomassa florestal e qualidade da madeira. **Revista Scientia Forestalis**, v. 38, n. 86, p. 237-245, 2010.

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

CAMARA, A. L. **Uso de talco nacional como aditivo adsorvente de piches e materiais pegajosos no processo de fabricação do papel**. 2003. 162 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

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.

CHAUHAN, V. S.; SHARMA, A.; CHAKRABARTI, S. K.; VARADHAN, R. Energy savings through increased filler loading in paper. **Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association**, v. 23, n. 3, p. 171-176, 2011.

CHAUHAN, V. S.; BHARDWAJ, N. K. Efficacy of dispersion of magnesium silicate (talco) in a papermaking. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 1-8, 2013a.

CHAUHAN, V. S.; BHARDWAJ, N. K.; CHAKRABARTI, S. K. Effect of particle size of magnesium silicate filler on physical properties of paper. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, n. 5, p. 855–861, 2013b.

CHAVES, E. S.; SAINT'PIERRE, T. D.; SANTOS, E. J.; TORMEN, L.; BASCUÑAN, V. L. A. F.; CURTIUS, A. J. Determination of Na and K in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry and Microemulsion Sample Preparation. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 19, n. 5, p. 856-861, 2008.

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.

CRUZ, M. P.; BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A. Caracterização química do "pitch" em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 459-466, 2006.

de GRUYTER, W. **Pulp and Paper Chemistry and Technology: Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. Berlim, 2009. v. 1, 308 p.

DEPARTAMENTO DE PESQUISAS E ESTUDOS ECONÔMICOS (DEPEC). **Papel e Celulose**, 2015. Disponível em: <http://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_papel_e_celulose.pdf>. Acesso em: 26/10/2015

DONG, C.; SONG, D.; PATTERSON, T.; RAGAUSKAS, A.; DENG, Y. Energy Saving in Papermaking through Filler Addition. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 8430-8435, 2008.

EBDON, L.; EVANS, E. V.; FISHER, A.; HILL, S. J. **An introduction to analytical atomic spectrometry**. England: Wiley, 1998.

EUROPEAN COOPERATION FOR ACCREDITATION OF LABORATORIES - EAL. EAL-P11. **Validation of test methods: general principles and concepts**. Paris: EAL, 1997.

EURACHEM. **The fitness for purpose of analytical methods, a laboratory guide to method validation and related topics**. Teddington: LGC, 1998.

FAN, H.; NINGBO, G.; LI, Z. Quantitative analysis of trace level asbestos in pharmaceutical talc by powder X-ray diffraction. **Analytical Methods**, p. 1862-1867, 2014.

FANTUZZI-NETO, H. **Qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose Kraft**. 2012. 119f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

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.

GANTENBEIN, D.; SCHOELKOPF, J.; HUNZIKER, P.; MATTHEWS, G. P.; GANE, P. A. C. Efficiency of colloidal pitch adsorption onto phyllosilicates: Comparing talc, chlorite and pyrophyllite. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 24, n. 4, p. 448-458, 2009.

GANTENBEIN, D.; SCHOELKOPF, J.; MATTHEWS, G. P.; GANE, P. A. C. Determining the size distribution-defined aspect ratio of platy particles. **Applied Clay Science**, v. 53. P. 544-552, 2011a.

GANTENBEIN, D., SCHOELKOPF, J., GANE, P. A. C.; MATTHEWS, G. P. Influence of pH on the adsorption of dissolved and colloidal substances in a thermo-mechanical pulp filtrate onto talc. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 25, p. 288-299, 2011b.

GAO, Y.; Qin, M.; LI, C.; Yu, H.; ZHANG, F. Control of sticky contaminants with cationic talc in deinked pulp. **BioResources**, v. 6, p. 1916-1925, 2011.

GARMAROODY, E. R.; RESALATI, H.; FARDIM, P. Modification of kraft pulp fibers by fungal pre-treatment of Iranian hornbeam chips. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 70, p. 20-26, 2012.

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.

GRIBBLE, C. M.; MATTHEWS, G. P.; GANTENBEIN, D.; TURNER, A.; SCHOELKOPF, J.; GANE, P. A.C. Adsorption of surfactant-rich stickies onto mineral surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 352, p. 483–490, 2010.

GUTIÉRREZ, A.; DEL RÍO, J. C.; MARTÍNEZ, A. T. Microbial and enzymatic control of pitch in the pulp and paper industry. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 82, p. 1005-1018, 2009.

HOENIG, M. Review: Preparation steps in environmental trace element analysis facts and traps. **Talanta**, v. 54, p. 1021–1038, 2001.

HUBBE, M. A.; ROJAS O.J.; VENDITTI R. A. Control of tacky deposits on paper machines – a review. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 21, p. 154-171, 2006.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **IBÁ**. 2014. Disponível em: <http://www.iba.org/images/shared/iba_2014_pt.pdf>. Acesso em: 26 out. 2015.

_____. 2015. Disponível em: <http://www.iba.org/images/shared/iba_2015.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2015.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos analítico**, DOQ-CGCRE-008, fevereiro de 2010.

INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION (ISO). DGUIDE 99999. **International vocabulary of basic and general terms in metrology (VIM)**. Geneva: ISO, 2004.

JAMALI, M. R.; BOROMANDI, A. Preconcentration and Determination of Cadmium in Water and Food Samples by *in situ* Surfactant-based solid-phase extraction and flame atomic absorption spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 6, p. 1078-1085, 2014.

JORDÃO, M. C. S. – Pitch na Indústria de Celulose e Papel – **Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT** – São Paulo – 1991.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. **Cellulos fibers: bio-and nano-polymer composites**. Berlin: Springer, 2011.

KALLIO, T.; KEKKONEN, J.; STENIUS, P. Acid/Base Properties and Adsorption of an Azo Dye on Coating Pigments. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 27, p. 825-834, 2006.

KILULYA, K. F.; MSAGATI, T. A. M.; MAMBA, B. B.; NGILA, J. C.; Bush, T. Effect of site, species and tree size on the quantitative variation of lipophilic extractives in *Eucalyptus* woods used for pulping in South Africa. **Industrial Crops and Products**, v. 56, p. 166–174, 2014.

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.

KOWALSKI, A.; BOUCHARD, D.; ALLEN, L. H.; LARIN, Y.; VADAS, O. Pitch Expert: a problem-solving system for kraft- mills. **IAAI**, p. 75-94, 1993.

LEE R., STACK, K., RICHARDSON, D., LEWIS, TREVOR., GARNIER, G. Multi-salt coagulation of soft pitch colloids. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 409, p. 74– 80, 2012.

LIMBEK, B. E.; ROWE, C. J. Curve Correction in Atomic Absorption. Application Note - Atomic Absorption. AA058, November 1, 2010. **Agilent Technologies**, Inc., 1986.

LIU, K; ZHAO, G; HE, B; CHEN, L; HUANG, L. Immobilization of lipase on chitosan beads for removal of pitch particles from whitewater during papermaking. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5460-5468, 2012.

MAIOLINO, S., MATTOS, T. **Brasil é referência mundial no setor de celulose e papel**. São Paulo: BRACELPA, 2010. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/imprensa/Florestas_plantadasreferencia_mundial.pdf>. Acesso em: 13 out. 2015.

MANJI, A.; SALGAR, S.; CONSTANT, J.; SILVA, D. J.; ALMEIDA J. M. Uma nova alternativa para eliminar o talco e reduzir *pitch* e extrativos na produção de celulose. **O Papel**, p. 82-87, 2005.

MILLETTE, J. R. Procedure for the analysis of talc for asbestos. **Microscope**, p. 11-20, 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.

NAVARRO, R. M. S.; NAVARRO, F. M. S.; TAMBOURGI, E. B. Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. **Revista Ciências & Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 1-5, 2007.

NOMURA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. Preparação de amostra de fígado bovino e estudo de micro homogeneidade para a determinação de cd e pb por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e amostragem direta de sólido. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 234-239, 2006.

PEPE, L. Fontes de fibras para papel. **Revista O nosso papel**. p. 12-16, 2011.

OHENOJA, K.; ILLIKAINEN, M. Effect of operational parameters and stress energies on stirred media milling of talc. **Powder Technology**, v. 283, p. 254–259, 2015.

PERISSOTTO, D. O. **Estudo comparativo das propriedades químicas de polpas Kraft convencionais e MCC em eucalipto**. 2005. 127 f. Tese (Doutorado em Química; subárea) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

PINHO, G. P. **Extração de pesticidas em amostras de tomate pelas técnicas de:** extração sólido-líquido e purificação em baixa temperatura (ESL-PBT) e dispersão da matriz em fase sólida (DMFS) para análise em cromatografia gasosa. 2007. 98p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2007.

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.

PONTES, I. F., ALMEIDA, S. L. M. Talco. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. (Ed.). **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: [s.n], 2005. cap. 29, 607, p. 628.

PSOMA, A.K.; PASIAS, I.N.; ROUSIS, N.I.; BARKONIKOS, K.A.; THOMAIDIS, N.S. Development, validation and accreditation of a method for the determination of Pb, Cd, Cu and As in seafood and fish feed samples. **Food Chemistry**, v. 151, p. 72–78, 2014.

RAPOSO, J. D.; COSTA, L. M.; BARBEIRA, P. J. S. Simultaneous Determination of Na, K and Ca in Biodiesel by Flame Atomic Emission Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 1, p. 147-155, 2015.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

SALES, C. H.; ROCHA, V. S.; SETARO, L.; COLLI, C. Magnesium contentes in urine, plasma and erythrocyte samples: validation of analytical methodology using flame atomic absorption spectrophotometry. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 71, n. 4, p. 685-690, 2012.

SECRETARIA DE COMÉRCIO EXTERIOR (SECEX). **Balança Comercial Brasileira**, 2013. Disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CB0QFjAAahUKEwieyea64uDIAhVEEZAKHZYdAzA&url=http%3A%2F%2Fwww.desenvolvimento.gov.br%2Farquivos%2Fdownl_1359745474.ppt&usq=AFQjCNEiUkWbIYV5Wn1z7i1aKD37hoh7PA>. Acesso em: 26 out. 2015.

SERRO, M. **Produção de celulose cresce no acumulado do ano e a de papel se mantém estável**. Indústria Brasileira de Árvores – IBÁ, 2015. Disponível em: <<http://www.iba.org/pt/noticias/producao-de-celulose-cresce-no-acumulado-do-ano-e-a-de-papel-se-mantem-estavel>>. Acesso em: 21 nov. 2015.

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.

SOUZA, S. V. C.; PINTO, C. T.; JUNQUEIRA, R. G. In-house method validation: Application in arsenic analysis. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, p. 241-247, 2007.

STACK, K; LEE, R; RICHARDSON, D; LEWIS, T; GARNIER, G. Complex formation and stability of colloidal wood resin pitch suspensions with hemicellulose polymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 441, p. 101-108, 2014.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY (TAPPI). **TAPPI standard T 665 cm- 02: Analysis of Talc**. Atlanta: [s.n.], 2002.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. **IUPAC - Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 835-855, 2002.

THORN, I; AU, C. O. **Applications of wet-end paper chemistry**. 2. ed. Dordrecht: Spriger, 2009.

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.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. **Technical Resource Document, EPA SW-846/3052**, 1996.

VARELA, M. L.; M. L.; NASCIMENTO, R. M.; MARTINELLI, A. E.; HOTZA, D.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Optimization of rational mineralogical analysis of ceramics. **Cerâmica**, p. 387-391, 2005.

WALLQVIST, V.; CLAEISSON, P. M; Swerin, A.; SCHOELKOPF, J; GANE, P. A. C. Interaction forces between talc and hydrophobic particles probed by AFM. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 277, p. 183-190, 2006.

WALLQVIST, V; CLAEISSON, P. M; SWERIN, A; SCHOELKOPF, J; GANE, P. A. C. Interaction Forces between Talc and Pitch Probed by Atomic Force Microscopy. **Langmuir**, v. 23, p. 4248-4256, 2007.

WESOLOWSKI, M. Thermal decomposition of talc: a review. **Thermochimica Acta**, v. 78, p. 395-421, 1984.

XIAO, H.; ZHAO, G.; LI, J.; HE, B. Hydrophobically associating polyethylenimine for controlling dissolved and colloidal substances of alkaline peroxide mechanical pulp. **BioResources**, v. 9, n. 1, p. 1121-1131, 2014.