



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

VICTOR CUNHA CASTRO

OBTENÇÃO DE SÍLICA DO RESÍDUO DA AGROINDÚSTRIA DE ARROZ

FORTALEZA

2015

VICTOR CUNHA CASTRO

Monografia apresentada ao Curso de Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química. Orientador Pedagógico: Prof. Dr. Maria Mozarina Beserra Almeida
Orientador profissional: Dr. Men de sá Moreira de Souza Filho

FORTALEZA**2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- C353o Castro, Victor Cunha.
Obtenção de sílica do resíduo da agroindústria de arroz / Victor Cunha Castro. – 2015.
43 f. : il. color.
- Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Bacharelado em Química, Fortaleza, 2014.
Orientação: Profa. Dra. Maria Mozarina Beserra Almeida.
Coorientação: Men de Sá Moreira de Souza Filho.
1. Agroindústria. 2. Sílica. 3. Arroz. I. Título.

CDD 540

VICTOR CUNHA CASTRO

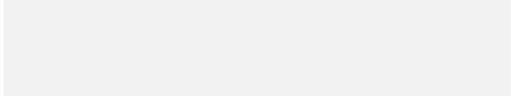
OBTENÇÃO DE SÍLICA DO RESÍDUO DA AGROINDRÚSTRIA DE ARROZ

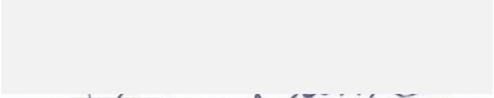
Monografia apresentada ao Curso de Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química. **Orientador Pedagógico:** Prof. Dr. Maria *Mozarina* Beserra Almeida **Orientador profissional:** Dr. *Men de Sá* Moreira de Souza Filho

Aprovada em: 29/06/2015.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr.^a Maria *Mozarina* Beserra Almeida (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Dr. *Men de Sá* Moreira de Souza Filho
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa)


Msc. Ana Ribeiro Cassales
Embrapa Agroindústria Tropical

Deus, minha família e meus irmãos de curso.

Agradecimentos

Quero agradecer a várias pessoas que me ajudaram nessa caminhada que me torceram até aqui.

A meus pais que sempre colocaram minha educação em primeiro lugar e abriram mão de muita coisa para eu e minha irmã tivéssemos ao menos educação para seguir em frente.

A meus professores do ensino médio que me deram um excelente alicerce para ingressar na UFC e não sofrer um baque tão grande quando eu vi outros colegas levarem, em especial a Kelton e Alexandre.

A meus professores da UFC, sem dúvidas apreendi algo com cada um de vocês, apreendi química, montar um seminário bem estruturado, paciência e como sempre é possível ser gentil mesmo em um cargo de poder elevado.

Agradecer ao professor Antoninho que me acolheu no seu laboratório por um ano me permitindo apreender técnicas novas de análises e ter contato com todos os meus amigos do Langmuir, quem ainda recorro quando preciso e sou atendido com todo carinho e respeito que temos entre nós.

Agradecer aos meus colegas de curso que me socorreram nas mais diversas situações seja com um ombro amigo, seja por dar aulas em conteúdos que eles dominavam mais. Em especial para Francisco Wagner que sempre estava disposto a dar uma aula, fosse de FQ ou de EDO, e Vinicius de Icó que sempre se mostrou um bom amigo quando foi preciso. Agradecer ao Thiago Teixeira pela paciência e por aguentar firme a porradas da vida comigo. Agradecer a meu “irmão” Lucas Gomes por ter me chamado a fazer esse estágio na Embrapa e por me ajudar sempre se mostra solícito a ajudar o estagio ou nas disciplinas. Agradecer a Grazielly por ter arrastado nós dois para Embrapa junto dela.

A Embrapa Agroindústria Tropical pela estrutura e recursos cedidos para esse projeto.

A todos os colegas do LTB, principalmente a Ana e a Lilian pela paciência de nos esperar terminar sem nos trancar dentro do laboratório mesmo dando vontade. Ao professor Men de sá que me deu essa oportunidade e meus co-orientadores Hálisson Lucas e Yana Luck por sempre ajudarem quando podiam.

Quero agradecer a tudo que deu errado, pois foi isso que me trouxe até aqui e fez quem eu sou, perdi algumas qualidades, mas ganhei outras e pode ver quem estava ao meu lado e quem me deu a mão para me ajudar a levantar.

**“Quero saber bem mais que meus
vinte e poucos anos” (Fabio Jr.)**

RESUMO

Com a demanda crescente de alimentos e sua produção cada vez mais elevada, há um aumento na quantidade de resíduo produzido pela agroindústria. Com isso há uma preocupação de como gerir esse resíduo sem gerar um elevado impacto ambiental.

Como exemplo disso tem-se o arroz, cuja demanda não para de crescer juntamente com o crescimento da população e a geração de resíduos. Seu principal resíduo, a casca, é geralmente queimada e suas cinzas espalhadas com o objetivo de nutrir novamente o solo. Porém essa prática, em demasia, pode causar um impacto ambiental grave.

O objetivo desse trabalho é montar um processo que venha consumir parte dessa casca para a obtenção de sílica amorfa de elevada pureza, sem utilizar as cinzas da mesma, visando menor emissão de gases que contribuem para o efeito estufa na sua produção e estudar os efeitos de três pré-tratamentos distintos na obtenção de sílica, adicionando a um deles uma etapa de ultrassom para observar o comportamento da amostra. Os resultados, comparado com um padrão de sílica comercial, apresentaram pureza elevada, tamanho de partículas majoritariamente na escala de micrometros e composição amorfa. As amostras apresentaram diferenças apreciáveis nas suas características que podem ser explicadas pelos processos sofridos pelos materiais. Concluiu-se que há relevância da lavagem no pré-tratamento e na adição de uma etapa de ultrassom no processo.

Palavras-chave: Casca de arroz, sílica, amorfa, elevada pureza, lavagem, ultrassom.

ABSTRACT

With the growing demand for food and its production continuous increasing, there is an increased amount of waste produced by agro-industry. Thus, there is a concern of how to manage this waste without generating an elevated environmental impact.

Rice is an example of this, its demand continues to grow together with population growth and generation of waste. The primary waste product, the shell, is usually burned and the ashes scattered to nourish the soil again. However, this Project is to set up a process which will consume part of this shell to obtain very pure amorphous silica without using its ashes, seeking lower emission of gases which contribute to the greenhouse effects of three distinct pre-treatments in obtaining silica, adding to one of them an ultrasound step to observe the behavior of the sample. Compared with standard commercial silica, the results presented high level of purity, with the size of the majority of the particles in the micrometers scale and of amorphous composition. The samples showed appreciable differences in the characteristics which can be explained by the materials were subjected to. It was concluded that the washing in the pre-treatment and the addition of the ultrasound step were relevant.

Keywords: Rice, Silica, Amorphous, Washing, Ultrasound.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Nomenclatura das cascas em relação aos processamentos	26
Tabela 2: Nomenclatura das amostras em relação aos tratamentos.....	26
Tabela 3: Percentual de cinzas das cascas	26
Tabela 4: Resultados de FRX das cascas de processamentos distintos.....	26
Tabela 5: Médias dos rendimentos bruto e líquido do processo	29
Tabela 6: Rendimento bruto e líquido do processo	29
Tabela 7: Média dos rendimentos Brutos, tirando os mais discrepantes:.....	30
Tabela 8: Resultados de FRX da sílica obtida.....	30
Tabela 9: Concentração de Carbono orgânico por TOC	32
Tabela 10: Tamanho de partícula	38

Lista de Gráficos

Gráfico 1: FRX da casca não lavada	27
Gráfico 2: FRX da casca lavada	27
Gráfico 3: TGA das cascas de processamentos distintos	28
Gráfico 4: FRX da amostra SCA1	31
Gráfico 5: FRX da amostra SCA2	31
Gráfico 6: FRX da amostra SCA3	31
Gráfico 7: FRX da amostra SCA4	31
Gráfico 8: FTIR das amostras de sílica	33
Gráfico 9: Difratoograma de raios-X das sílicas obtidas.....	34
Gráfico 10: Tamanho de partícula por espalhamento de luz	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- FAO Food and Agriculture Organization of United Nations (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação)
- Conab Companhia Nacional de Abastecimento
- SCA Sílica da Casca de Arroz
- TGA Thermal gravimetric analysis
- AOAC Association of Official Analytical Chemists (Associação oficial de química analítica)
- FTIR Fourier transform infrared spectroscopy (Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier)
- FRX Fluorescência de raios-X
- DRX Difração de raios-X
- MEV microscopia eletrônica de varredura
- TOC Carbono orgânico total
- A300 aerosil 300 (nano sílica comercial)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJEIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	17
3.1	Produção mundial	17
3.2	Impacto ambiental	17
3.3	Composição da casca	17
3.4	Material extraído da casca	17
3.5	Sílica importância	17
3.6	Química do silício	18
3.7	Métodos de extração da sílica	18
3.9	Metodologia	19
<i>3.9.1</i>	<i>Método Sol-Gel</i>	<i>19</i>
<i>3.9.2</i>	<i>Montagem do processo</i>	<i>19</i>
3.10	Escolha dos processos de extração.....	21
3.11	Processos de extração.....	21
<i>3.11.1</i>	<i>- Lavagem e moagem</i>	<i>21</i>
<i>3.11.2</i>	<i>Tratamento com HCl</i>	<i>21</i>
<i>3.11.3</i>	<i>Formação de Silicato.....</i>	<i>22</i>
<i>3.11.4</i>	<i>Precipitação da sílica</i>	<i>22</i>
<i>3.11.5</i>	<i>Ultrassom.....</i>	<i>22</i>
<i>3.11.6</i>	<i>Centrifugação</i>	<i>22</i>
<i>3.11.7</i>	<i>Liofilização e calcinação</i>	<i>22</i>
3.12	Caracterizações	23
<i>3.12.1</i>	<i>Casca de arroz.....</i>	<i>23</i>

3.12.2	<i>Sílica obtida</i>	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1	Nomenclatura	26
4.2	Teor de cinzas da casca	26
4.3	Análises termogravimétricas (TGA)	27
4.4	Rendimento	28
4.5	Fluorescência de Raios-X (FRX)	30
4.6	Carbono orgânico total (TOC)	32
4.7	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	33
4.8	Difração de Raios-X (DRX)	34
4.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
4.9.1	<i>Aumento de 40 vezes</i>	35
4.9.2	<i>Aumento de 250 vezes</i>	35
4.9.3	<i>Aumento de 500 vezes</i>	36
4.9.4	<i>Aumento de 1000 vezes</i>	37
4.10	Tamanho de partícula	38
5	CONCLUSÃO	40
6	PROPOSTAS DE ESTUDOS FUTUROS	41
7	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

O arroz é um importante produto agrícola em países em crescimento como a China e a Índia, com 33% e 22% da colheita mundial de arroz, respectivamente. Cerca de 150 milhões de hectares de arroz são cultivados anualmente no mundo, produzindo 500,4 milhões de toneladas, sendo que mais de 75% desta produção é oriunda do sistema de cultivo irrigado (FAO, 2014). O Brasil está entre os dez principais produtores mundiais de arroz, com safra (2014/2015) estimada em 12,21 milhões de toneladas. (Companhia Nacional de Abastecimento, 2014)

A casca do arroz é um subproduto de moagem do arroz e um produto residual importante. Com o crescimento da produção de arroz também cresce a quantidade de resíduo e sua queima não é uma opção viável devido ao elevado impacto ambiental. Portanto, é necessário procurar um método adequado para resolver o problema crescente da sua disposição.

A casca constitui cerca de 20% do peso dos grãos e cerca de 20% da casca depois da combustão é cinza. (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015). Cinzas essas que contém potássio, sódio, magnésio, cálcio, ferro e fósforo, bem como quantidades menores de cobre, ferro, manganês, dentre outros metais. (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015)

A sílica carrega um grande potencial para aplicações biomédicas, principalmente por ser um material não tóxico. Na formulação de fármacos com o intuito de permitir um transporte mais eficiente, sua aplicação em borrachas e plásticos promove uma melhora nas características mecânicas e nos sistemas líquidos para melhorar o comportamento da suspensão (Davies, Barry, & Gun'ko, 2009), absorventes (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015) e catalisadores, principalmente como meio dispersante. (Scroccaro, Tanobe, Cocco, Yamamoto, & Wypych, 2012)

Sendo assim, o objetivo desse trabalho é encontrar outra forma de utilizar o resíduo de casca de arroz, esse trabalho procurou montar um processo de obtenção e caracterização de sílica a partir desse mesmo resíduo verificando a importância da etapa de lavagem como pré-tratamento e aplicação de ultrassom teria mudança significativa no produto final.

2 OBJEIVOS

2.1 Objetivo geral

- Montar um processo de obtenção de sílica a partir da casca de arroz.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar a importância do pré-tratamento de lavagem;
- Verificar os efeitos de uma etapa ultrassom sobre o produto final.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Produção mundial

O arroz é um importante produto agrícola em países em crescimento como a China e a Índia, com 33% e 22% da colheita mundial de arroz, respectivamente. Cerca de 150 milhões de hectares de arroz são cultivados anualmente no mundo, produzindo 500,4 milhões de toneladas, sendo que mais de 75% desta produção é oriunda do sistema de cultivo irrigado (FAO, 2014). O Brasil está entre os dez principais produtores mundiais de arroz, com safra (2014/2015) estimada em 12,21 milhões de toneladas. (Companhia Nacional de Abastecimento, 2014)

3.2 Impacto ambiental

A casca do arroz é um subproduto de moagem do arroz e um produto residual importante. Com o crescimento da produção de arroz também cresce a quantidade de resíduo e sua queima não é uma opção viável devido ao elevado impacto ambiental. Portanto, é necessário procurar um método adequado para resolver o problema crescente da sua disposição. (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015)

3.3 Composição da casca

A casca constitui cerca de 20% do peso dos grãos e cerca de 20% da casca depois da combustão é cinza. (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015). Cinzas essas que contém potássio, sódio, magnésio, cálcio, ferro e fósforo, bem como quantidades menores de cobre, ferro, manganês, dentre outros metais. (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015)

3.4 Material extraído da casca

A casca de arroz destaca-se, não só em termos de quantidade produzida em todo o mundo, mas também por causa de suas características relacionadas com a química única. Nesse sentido, algumas tentativas foram feitas para produzir materiais avançados incluindo SiO_2 , SiC , Si_3N_4 , elementar Si , Mg_2Si e, mais recentemente, carbono ativo, usando a casca. (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015)

3.5 Sílica importância

A sílica carrega um grande potencial para aplicações biomédicas, principalmente por ser um material não tóxico. Na formulação de fármacos com o intuito de permitir um transporte mais eficiente, sua aplicação em borrachas e plásticos promove uma melhora

nas características mecânicas e nos sistemas líquidos para melhorar o comportamento da suspensão (Davies, Barry, & Gun'ko, 2009), absorventes (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015) e catalisadores, principalmente como meio dispersante. (Scroccaro, Tanobe, Cocco, Yamamoto, & Wypych, 2012)

3.6 Química do silício

Dois óxidos de silício são conhecidos o SiO e o SiO₂. O mais comum é o SiO₂, comumente chamado de sílica, muito abundante na forma de areia e quartzo. Os óxidos de silício podem ser tomar a forma de silicatos, que pela elevada afinidade que o silício tem pelo oxigênio propicia a existência de uma grande variedade de silicatos minerais e compostos sintéticos de silício e oxigênio, aproximadamente 95% da crosta terrestre é constituída por minerais dos grupos dos silicatos, aluminossilicatos (argilas) ou sílica. (LEE, J. D., 1999.)

3.7 Métodos de extração da sílica

Na literatura têm vários relatos de preparação de materiais de sílica como a síntese de plasma, deposição de vapor químico, processamento sol-gel, processamento de micro emulsão, a síntese de combustão e técnica hidrotermal. O método tradicional de preparação industrial de sílica é que o carbonato de sódio em pó reage com areia de quartzo à temperatura elevada para formar o silicato de sódio, e, em seguida, o silicato de sódio obtido reage com o ácido sulfúrico a fim de precipitar a sílica. (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015)

3.9 Metodologia

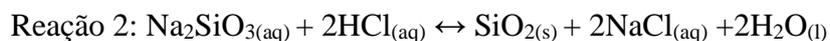
3.9.1 Método Sol-Gel

Para esse trabalho foi escolhido o método do sol-gel para obter a sílica da casca do arroz, modificada a metodologia adotada da literatura (Zulkifli, Ab Rahman, Ohamad, & Husein, 2013).

No método do sol-gel é usado silicato para a síntese de partículas de sílica. Esse método é fundamentado em solubilizar a sílica em uma solução de pH elevado, por meio da formação de silicato, conforme reação 1.



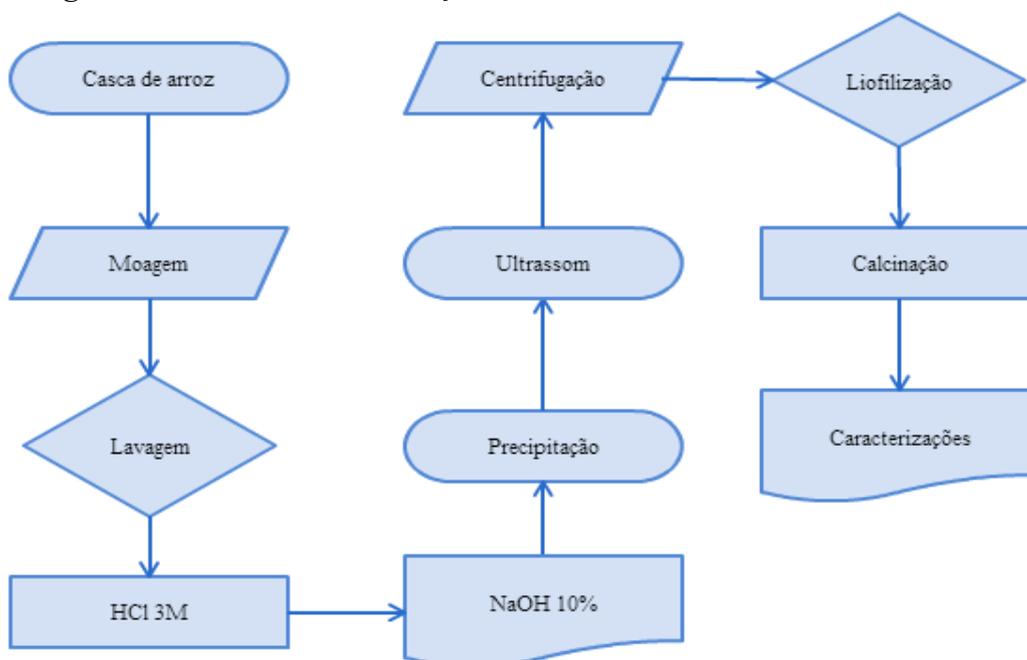
Seguida de uma neutralização com tratamento ácido, para precipitar a sílica que estava em forma de silicato, conforme reação 2.



3.9.2 Montagem do processo

3.9.2.1 Fluxograma do processo

Fluxograma 1: Processo de obtenção de sílica



3.9.2.2 *Lavagem*

Conforme (Liou & Wu, 2009), o processo de lavagem é uma etapa importante para remover sujeiras, como argilas e poeira, assim como elementos orgânicos e inorgânicos solúveis em água.

3.9.2.3 *Lixiviação ácida*

A etapa de lixiviação ácida complexa os metais que permaneceram na casca após a lavagem. Para esse trabalho foi escolhido a concentração de $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl para essa etapa. A literatura que informa que em concentrações superiores a $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ não aumenta significativamente a eficiência do processo e já com essa mesma concentração de HCl nessa etapa pode-se obter uma sílica final com 99,8% de pureza (Liou & Wu, 2010) e que o ácido clorídrico tem o melhor resultado na lixiviação (Liou, Chang, & Lo, 1997). A temperatura foi escolhida pela referência de um artigo em que utilizava HCl por 4,0 horas a 75°C (Zulkifli, Ab Rahman, ohamad, & Husein, 2013) para o processo foi adotado 1,0 hora de lixiviação ácida.

3.9.2.4 *Silicato de sódio*

A solubilidade da sílica amorfa a temperatura ambiente e em $\text{pH}=10$ é muito baixa, aumentando com a elevação do pH e da temperatura, sendo rapidamente precipitada com a neutralização da solução. (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015)

Na etapa de formação de silicato foi feito seguindo o procedimento adotado no artigo, pesando a massa seca de casca após a lixiviação ácida e colocando na proporção de 1:10 (m/v) de NaOH 10%(m/v) e deixou sobre aquecimento a 90°C por 1,0 hora.

3.9.2.5 *Precipitação*

Na precipitação foi escolhido o HCl para ser usado na neutralização da solução de silicato por causa da formação de um sal relativamente menor que os outros ácidos facilitando a lavagem posterior por quanto maior o sal mais dificultosa é a sua remoção na lavagem pois se incorporam ao gel formado. (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015)

O pH onde foi parado a titulação foi o 7,0 segundo a literatura pesquisada era onde obteria o maior rendimento na técnica. (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015)

3.9.2.6 *Calcinação*

A calcinação no final do processo foi colocada para eliminar o carbono residual da sílica. A temperatura que foi baseada no trabalho realizado por (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015). A temperatura de 700°C foi a que tinha melhores resultados quanto à eliminação de carbono residual e sem grandes formações de cristais, acima dessa temperatura os efeitos de agregação tornam-se significativos no tamanho de partículas.

3.10 **Escolha dos processos de extração**

A fim de estudar o efeito do ultrassom e da lavagem na obtenção de nano sílica foram escolhidas quatro formas distintas de se extrair a sílica e foram nomeadas de SCA 1, SCA 2, SCA 3 e SCA 4.

Os processos foram feitas em triplicata para avaliar mais analiticamente o efeito dos tratamentos e melhor montar o processo.

3.11 **Processos de extração**

3.11.1 - *Lavagem e moagem*

Foram separados três lotes distintos para estudo. O primeiro foi inicialmente lavado com água destilada várias vezes até a solução de lavagem ficar translúcida, para tirar alguns sais e matéria orgânica solúveis em água. Após lavagem foi levada a estufa a 105°C por 12 horas. Em seguida as cascas de arroz lavadas e secas foram moídas em um moinho de corte com malha de granulometria de 1,0 mm.

O segundo lote não sofreu processo de lavagem inicial, dessa maneira não passou pela estufa para secagem e foi apenas triturado em um moinho de corte com malha de granulometria de 1,0 mm.

O terceiro lote foi inicialmente triturado em um moinho de corte com malha de granulometria de 1,0 mm, em seguida sofreu lavagens com água destilada até a solução de lavagem ficar translúcida. Após lavagem, foi levada a estufa a 105°C por 12 horas.

Os três lotes passaram pelos mesmos tratamentos em seguida, com exceção do ultrassom que somente parte do terceiro lote sofreu.

3.11.2 *Tratamento com HCl*

Da casca seca foram separadas 100,00 gramas e colocadas em um béquer onde em seguida foi adicionado uma solução de HCl 3M em uma proporção de 1:10 (m/v). A

solução foi aquecida a 70°C e deixada sobre agitação mecânica constante durante 60 minutos, a fim de complexar alguns metais e compostos orgânicos. Em seguida a casca foi lavada até o pH da água ficar neutro. Por fim o material foi levado novamente a estufa por 12 horas a 105°C.

3.11.3 Formação de Silicato

Foi pesado o restante do material e colocou-se em um reator de alta pressão (marca Berghof, modelo Highpreactor BR-300), em vasos de teflon de 500 mL, instalado no reator, onde foi adicionado uma solução 10% de NaOH. A solução foi aquecida a 90°C e deixada sobre agitação constante durante 60 minutos. O reator foi controlado automaticamente por um dispositivo de controle de temperatura da marca Berghof, modelo BTC-3000, equipado com termostato PID. Após o fim do tempo a solução resfriada até temperatura ambiente e filtrada com papel de filtro separando o resíduo da casca.

3.11.4 Precipitação da sílica

A solução de silicato de sódio foi levada a um béquer e foi adicionado 1 parte de álcool para 4 de solução e em seguida 1:1 de água deionizada, todas as medidas foram feitas sobre o volume original de solução de silicato, contabilizou-se 10 minutos. Em seguida a solução foi neutralizada, gotejando, HCl 3M até o pH ficar próximo a sete.

3.11.5 Ultrassom

Após a precipitação o terceiro lote (NSC4) passou pelo processo de ultrassonicação. Foi levada para um ultrassom, hielscher(UP400S), onde foi empregada sobre a solução a potencia de 400W pelo tempo de 15 minutos.

3.11.6 Centrifugação

A sílica precipitada foi lavada com água quente e centrifugada em centrífuga refrigerada de solo da marca Hitachi modelo CR22GII a 26.400g por 5 minutos a 25°C até a o líquido ficar translucido

3.11.7 Liofilização e calcinação

Após a lavagem a sílica foi congelada em ultrafreezer e posteriormente liofilizada.

A amostra liofilizada foi Calcinação em mufla a 700°C por uma hora e feita a gravimetria para determinar o rendimento do processo.

3.12 Caracterizações

3.12.1 Casca de arroz

3.12.1.1 Teor de cinzas na casca

Com objetivo de calcular um rendimento em relação à matéria inorgânica presente nas cascas dos três lotes. A análise de cinzas foi realizada seguindo-se a metodologia descrita pela AOAC (1997).

Em cadinhos de porcelana previamente calcinados, pesou-se cerca de 1,5 g das amostras de casca de cada lote, em duplicata. Os cadinhos foram levados a uma mufla pré-aquecida a 600 °C, permanecendo por 3 horas nessa temperatura.

No final desse período, os cadinhos foram levados a um dessecador e deixados em repouso até seu completo resfriamento, para então serem pesados. O teor de cinzas foi calculado utilizando a Equação 1:

$$\text{Teor de cinzas}(\%) = \frac{P3-P1}{P2-P1} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: P1 = massa do cadinho vazio

P2 = massa do cadinho + amostra

P3 = massa do cadinho + amostra após calcinação

Fonte: (AOAC, 1997)

3.12.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Para medir a temperatura que ocorreria a maior perda de carbono na casca foi feita uma análise termogravimétrica em um equipamento STA6000 da Perkin Elmer, em cadinho de alumina, na faixa de temperatura de 20 a 900°C, a uma razão de aquecimento 10°C.min⁻¹. Dessa forma ao levar a amostra final à calcinação é possível eliminar o carbono residual da sílica.

3.12.2 Sílica obtida

3.12.2.1 Rendimento do processo

O rendimento do processo foi calculado de duas maneiras: a partir da razão entre a massa seca de sílica obtida ao final do processo e a massa seca de casca (equação 2); a partir da razão entre a massa seca de sílica obtida ao final do processo e a massa estimada de material inorgânico na casca (equação 3).

Para avaliação da validade dos resultados foi feita a média populacional com de 95% de confiança (equação 4).

$$\mathbf{Rendimento\ Bruto}(\%) = \frac{\mathbf{massa\ de\ sílica\ seca}}{\mathbf{massa\ de\ casca\ seca}} \mathbf{x100} \quad (\text{Equação 2})$$

$$\mathbf{Rendimento\ liquido}(\%) = \frac{\mathbf{massa\ de\ sílica\ seca}}{(\mathbf{massa\ de\ casca\ seca}) \mathbf{x(teor\ de\ cinzas)}} \mathbf{x100} \quad (\text{Equação 3})$$

$$\mathbf{Média\ populacional} = \mathbf{Rmédio} \pm \mathbf{t} \frac{\mathbf{s}}{\sqrt{\mathbf{N}}} \quad (\text{Equação 4})$$

$\mu = \text{valor verdadeiro}$ $Rmédio = \text{média dos rendimentos}$

$t = \text{parâmetro de Student}$ $N = \text{número de determinações}$

$s = \text{Desvio padrão}$

3.12.2.2 Pureza

3.12.2.2.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

Com o objetivo de se obter a pureza foram feitas fluorescências de raios-x. As análises foram realizadas no equipamento da marca Rigaku, modelo ZSX mini II utilizando-se como condições de operação 40KV, 1,2 mA e tubo de Pd.

3.12.2.2.2 Carbono orgânico total (TOC)

Devido à sílica obtida ser fruto de um processo que utiliza matéria orgânica como matéria prima foi feita análise de carbono orgânico total (Shimadzu, modelo TOC-VCPN com ASI-V, módulo SSM) para verificar se após o processo ainda existia carbono remanescente da matéria prima.

3.12.2.2.3 Espectrometria na região de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Procurando determinar os estiramentos das ligações para inferir que grupos estavam presentes na sílica foi realizada a análise dos espectros na região do infravermelho nas sílicas obtidas utilizando um espectrofotômetro (modelo 660-IR, da Varian), na região de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de KBr.

3.12.2.3 *Estrutura e morfologia*

3.12.2.3.1 Difração de raios-X (DRX)

Para determinar a cristalinidade da sílica obtida foi feita a análise de difração de raios-X. Nela utilizou-se um difratômetro X'Pert Pro MPD da Panalytical com uma óptica para o feixe incidente que consiste de um espelho parabólico e monocromador de Ge que produz feixe altamente paralelo e monocromático. O tubo de raios-X de cobre com comprimento de onda (λ) = 1.5444260Å foi operado com 40kV e 30 mA, a amostra foi analisada em um intervalo angular 2θ de 5° a 50°.

3.12.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise da morfologia do material foi feita a análise de microscopia eletrônica de varredura. Foram enviadas as amostras para Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) para serem feitas no MEV de bancada do departamento de materiais.

3.12.2.4 *Tamanho de partícula*

Foi realizada a medida do tamanho de partícula utilizando equipamento Zetasizer (Malvern). Foram feitas diluições de 1:100 das amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Nomenclatura

Tabela 1: Nomenclatura das cascas em relação aos processamentos

Amostra	Tratamento
C.A.N.L.	Casca não lavada
C.A.T.L.	Casca triturada e depois lavada
C.A.L.T.	Casca lavada e depois triturada

Tabela 2: Nomenclatura das amostras em relação aos tratamentos

Amostra	Tratamento
SCA 1	Triturada; lavada; sem ultrassom.
SCA 2	Triturada; não lavada; sem ultrassom.
SCA 3	Lavada; triturada; sem ultrassom.
SCA 4	Lavada; triturada; com ultrassom.

4.2 Teor de cinzas da casca

A tabela 3 mostra os resultados do teor de cinzas de cada lote:

Tabela 3: Percentual de cinzas das cascas

	Teor de cinzas (%)
C.A.N.L.	18,6035
C.A.T.L.	16,7378
C.A.L.T.	15,1192

O lote de casca que não foi lavado tem um maior teor de cinzas devido a maior concentração de metais em geral que possui como mostra a sua fluorescência mostrada na tabela 4.

Tabela 4: Resultados de FRX das cascas de processamentos distintos

	Si	K	Ca	P	Cl	Fe	Al	S	Mn
C.A.N.L	71,89%	13,18%	5,06%	2,93%	2,31%	1,62%	1,05%	1,01%	0,95%
C.A.T.L	92,73%	ND	4,71%	ND	ND	ND	0,54%	0,95%	ND

Gráfico 1: FRX da casca não lavada

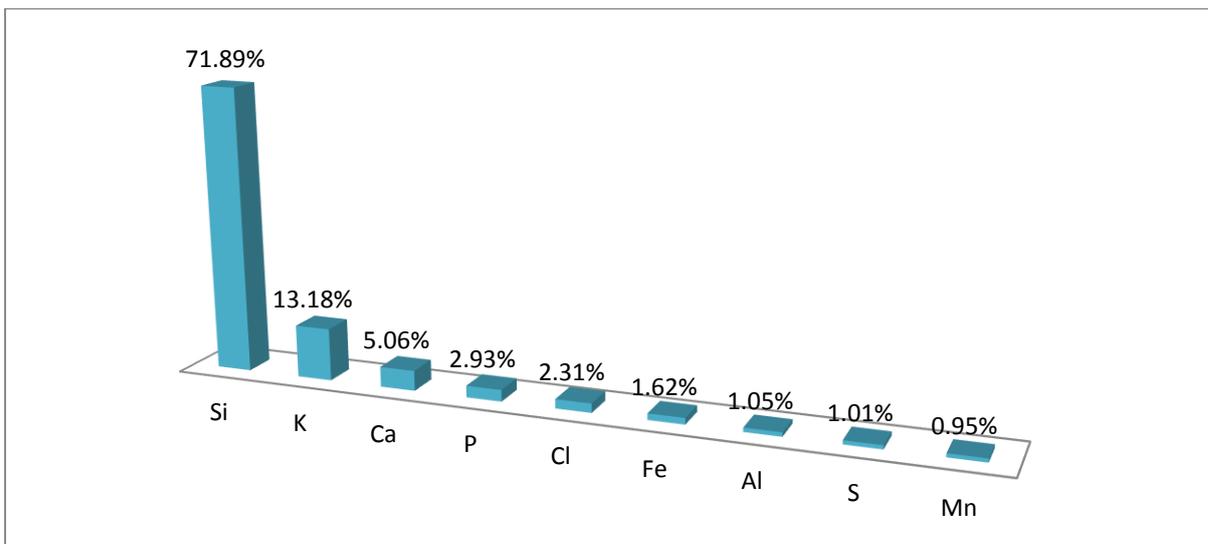
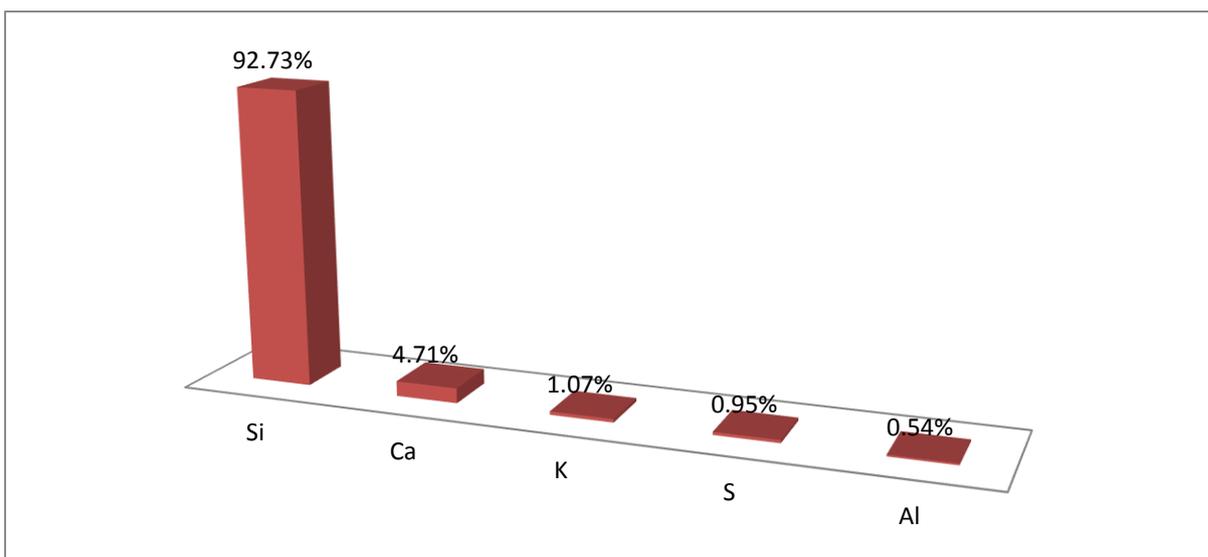


Gráfico 2: FRX da casca lavada

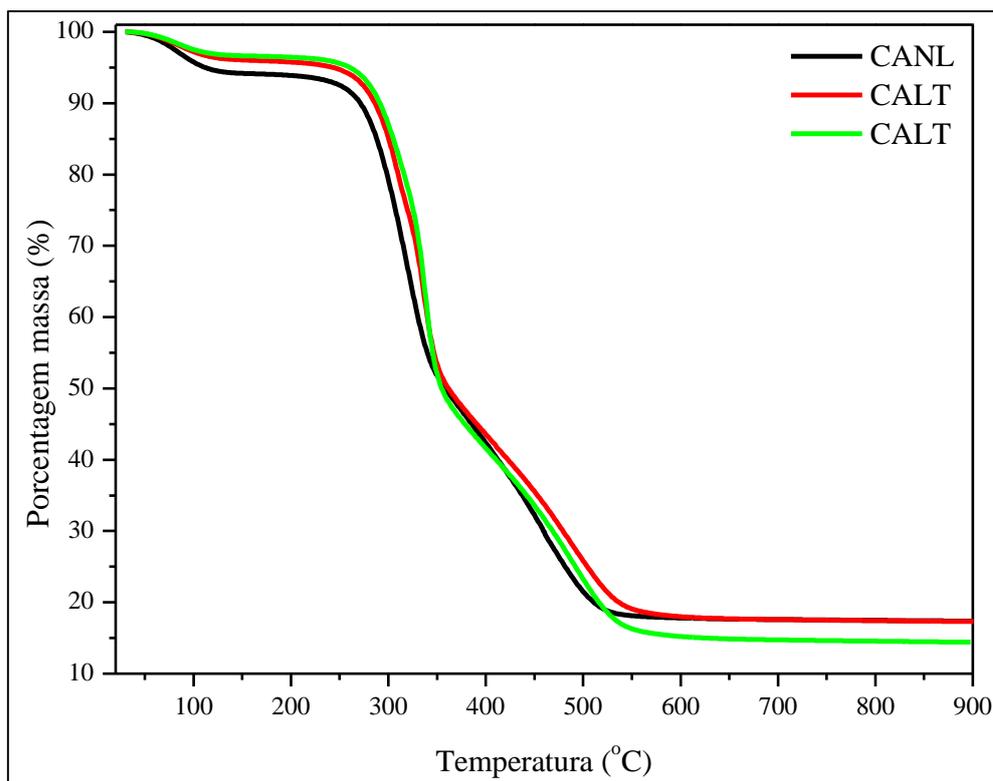


O resultado da fluorescência mostrada na tabela 4 apresenta a diminuição de uma parte considerável dos elementos presentes na casca podendo aumentar a eficiência dos processos seguintes que conseguiram uma área de contato maior que do lote não lavado.

4.3 Análises termogravimétricas (TGA)

O gráfico 1 mostra o comportamento térmico da casca de arroz

Gráfico 3: TGA das cascas de processamentos distintos



Os TGA's das cascas mostraram comportamentos semelhantes tendo como principais características a maior perda de água da amostra C.A.N.L. e a estabilidade da massa, em todas, assim que a temperatura atinge cerca de 550-600°C.

A maior perda de água da amostra C.A.N.L., em relação às outras, pode ser relacionado a esse lote não ter secagem na estufa, antes ou após a moagem, deixando uma umidade relativamente maior que os demais. Segundo esses resultados a temperatura mínima para reduzir a matéria orgânica ao máximo em uma calcinação esta entre 550-600°C a temperatura que a sílica foi calcinada no final do processo foi 700°C por uma hora dessa maneira espera-se que a matéria orgânica residual tenha sido eliminada.

4.4 Rendimento

A tabela 5 mostra o resultado do cálculo do rendimento de cada processo com a media populacional:

Tabela 5: Médias dos rendimentos bruto e líquido do processo

Amostra	Rendimento Bruto (%)	Desvio Padrão	Média Populacional (95%) t de Student	Rendimento Líquido (%)
SCA 1	10,89	1,48	10,72 ± 3,67	65,07
SCA 2	11,91	2,33	9,92 ± 5,79	64,10
SCA 3	11,88	2,91	9,88 ± 7,23	78,56
SCA 4	11,59	0,43	11,59 ± 1,06	76,68

Teve uma diferença significativa entre alguns rendimentos das triplicatas por ter acontecido uma grande perda de material na hora de liofilizar algumas amostras, foram deixadas próximas demais da porta e quando a mesma foi aberta o fluxo de ar espalhou parte das amostras pelo ar. Nos cálculos finais das médias foram retirados os valores discrepantes e feita a média dos demais mostradas na tabela 6.

Tabela 6: Rendimento bruto e líquido do processo

Amostra	Massa da Inicial Casca (g)	Massa de Sílica na Casca*(g)	Rendimento Bruto da Sílica (%)
1.1	100,56	16,83	12,25
1.2	100,20	16,74	9,30
1.3	100,01	16,74	10,60
2.1	100,18	18,61	11,40
2.2	100,05	18,59	8,00
2.3	100,08	18,59	12,46
3.1	100,09	15,13	11,59
3.2	100,07	15,13	12,18
3.3	100,02	15,12	6,88
4.1	100,04	15,12	11,11
4.2	100,08	15,13	11,76
4.3	100,05	15,13	11,92

* Calculada com base no teor de cinza / massa de matéria inorgânica

Entretanto com a retirada do valor mais discrepante a um aumento do erro mostrado na média populacional deixando o resultado pouco confiável.

Tabela 7: Média dos rendimentos Brutos, tirando os mais discrepantes:

Amostra	Rendimento Bruto (%)	Desvio Padrão	Média Populacional (95%) t de Student
SCA 1	10,89	1,17	11,43 ± 10,48
SCA 2	11,91	0,75	11,93 ± 6,73
SCA 3	11,88	0,42	11,89 ± 3,75

As diferenças entre os rendimentos não foram significativas para uma discussão sobre qual melhor processo para obtenção de sílica por ter sido perdido parte de algumas amostras na parte final do processo. A necessidade de reavaliar esse parâmetro em outro estudo mais a frente.

4.5 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A medida semi-quantitativa funcionou como indicador de presença de elementos já que não foi usado um padrão interno para correção do sinal e quantificação real das amostras. Para grau de comparação foi feita uma fluorescência de raios-x em uma amostra de nano sílica comercial aerosil 300, produzida através de cristais de quartzo. Os resultados da fluorescência de raios-X estão na tabela 7 abaixo

Tabela 8: Resultados de FRX da sílica obtida

Amostra	Si	Ca	Al	Cl	K	Cd	Ag
SCA 1	98,609%	0,5787%	0,2422%	0,1206%	ND	ND	ND
SCA 2	98,132%	1,337%	0,3184%	0,2127%	DN	ND	ND
SCA 3	99,141%	0,5440%	ND	ND	0,3154%	ND	ND
SCA 4	99,126%	0,5891%	ND	ND	ND	0,1453%	0,1401%
A300	99,270%	ND	0,66%	ND	0,08%	ND	ND

O resultado da fluorescência mostrou um elevado grau de pureza em todas as amostras, principalmente a SCA 3 e SCA 4 que obtiveram quase o mesmo grau de pureza do aerosil 300.

Gráfico 4: FRX da amostra SCA1

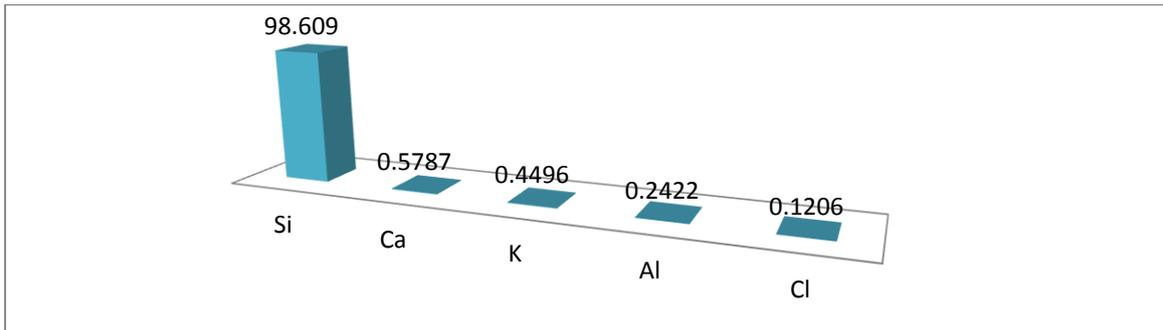


Gráfico 5: FRX da amostra SCA2

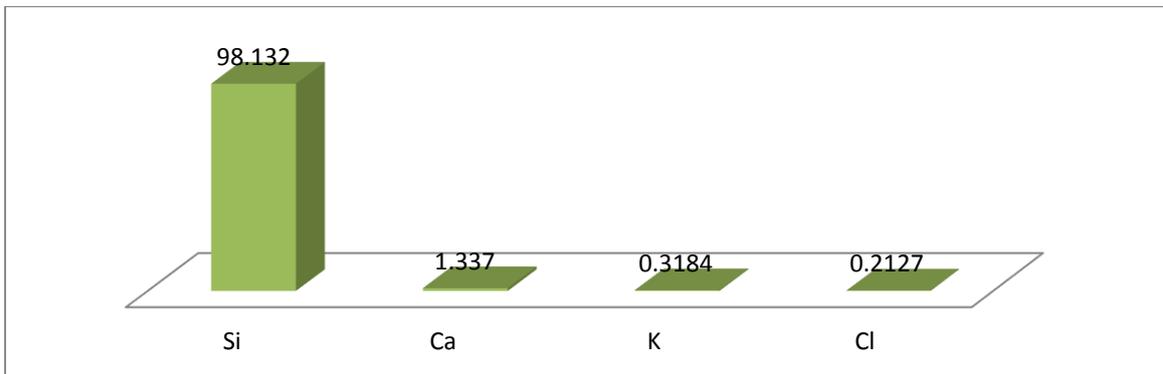


Gráfico 6: FRX da amostra SCA3

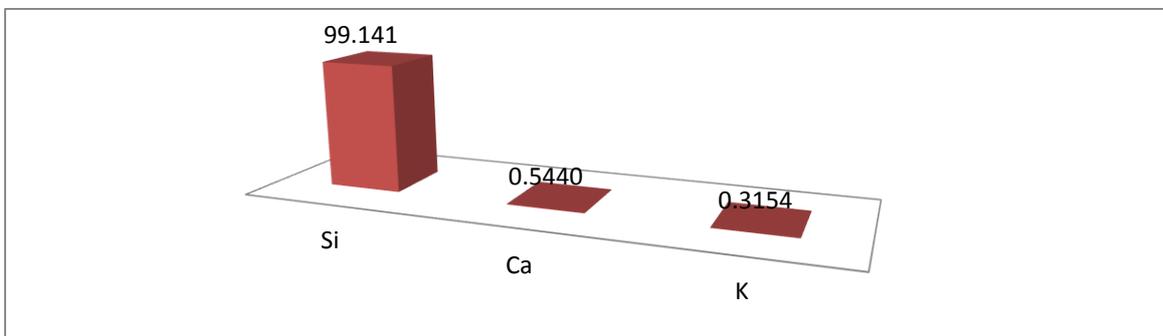
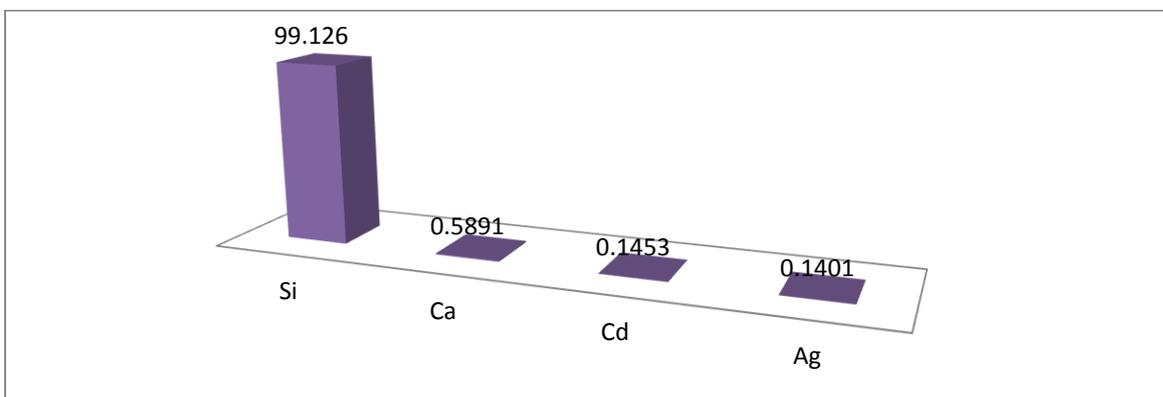


Gráfico 7: FRX da amostra SCA4



Nas amostras de sílica da casca podem-se observar quase todos os elementos que existiam na casca antes do processo. A amostra SCA 2 teve níveis de pureza inferiores aos demais provavelmente por não ter sofrido o processo de lavagem. As amostras SCA 3 e 4 possuem quase o mesmo grau de pureza destaque a presença de cádmio e prata na amostra 4 possível contaminante do ultrassom usado.

Fluorescência de raios X é uma técnica analítica multielementar e simultânea não destrutiva na análise de amostras (CUNHA E SILVA et al., 2002), mas o equipamento utilizado não pode detectar amostras de peso atômico menor que o oxigênio e nem paládio, pois é o material do tubo, dessa forma foi necessário outras análises para determinar o teor de carbono remanescente.

4.6 Carbono orgânico total (TOC)

A tabela 9 mostra o resultado da análise de TOC com a concentração em partes por milhão:

Tabela 9: Concentração de Carbono orgânico por TOC

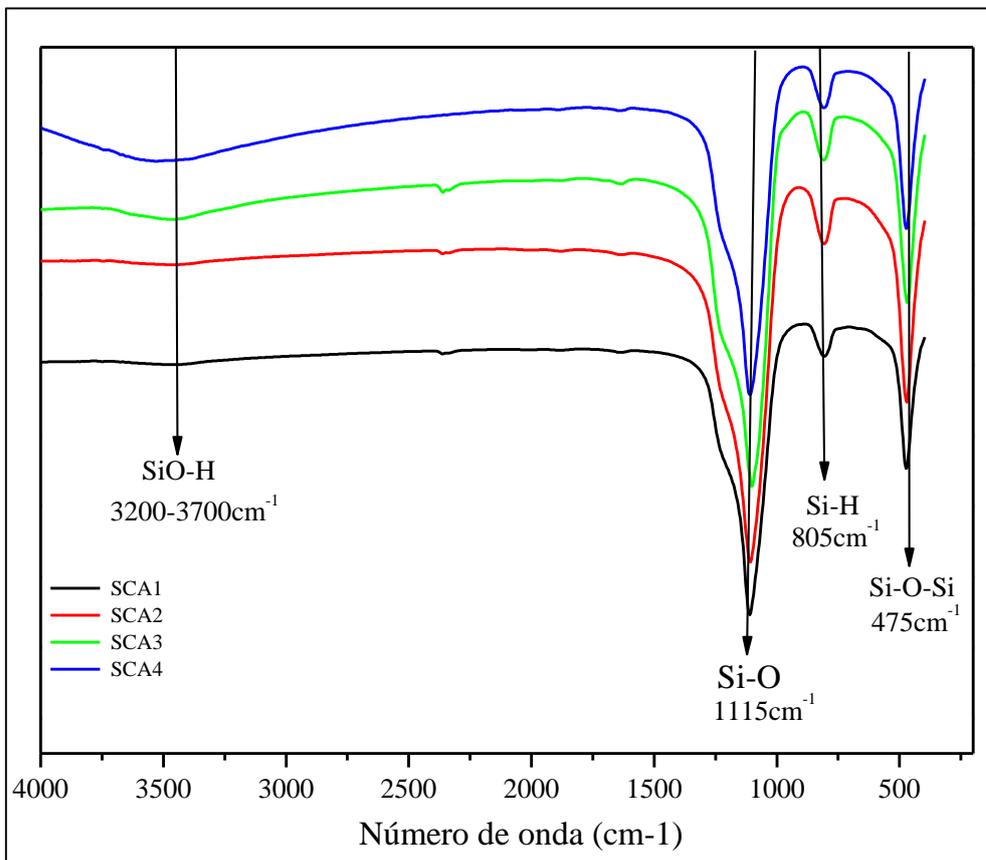
Amostra	Massa da amostra (g)	da Porcentagem (%)	Massa de carbono (mg)	de Concentração (ppb)
SCA 1.2	0,7357	0,02668	0,1963	0,267
SCA 2.2	0,5830	0,01320	0,0769	0,132
SCA 3.1	0,6995	0,02881	0,2015	0, 288
SCA 4.3	0,9097	0,01932	0,1757	5,177

O limite de quantificação do aparelho é 5,0 ppm dessa forma não se pode inferir qual a concentração real que a amostra possui por essa técnica só podendo ser dito que tem uma concentração de carbono abaixo de 5,0ppm confirmando o grau de pureza de todas as amostras.

4.7 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

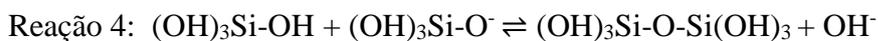
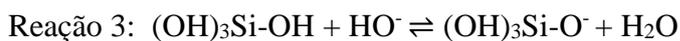
Os FTIR's das amostras foram organizados no gráfico 2 abaixo:

Gráfico 8: FTIR das amostras de sílica



A presença de bandas características da sílica, entre 450 e 1300cm⁻¹, a banda de 475cm⁻¹ vem do alongamento dos grupos Si-O-Si. A banda de Si-H é localizada em 805cm⁻¹. O pico mais intenso em 1115cm⁻¹ é devido as vibrações de alongamento do Si-O. As vibrações de alongamento do O-H do grupo SiOH aparecem na região de 32000-3700cm⁻¹. (Liou T.-h. , 2010)

A presença de grupos Si-O-Si é devido a uma policondensação que pode ocorrer na hora da precipitação obedecendo as reações 3 e 4 (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015)

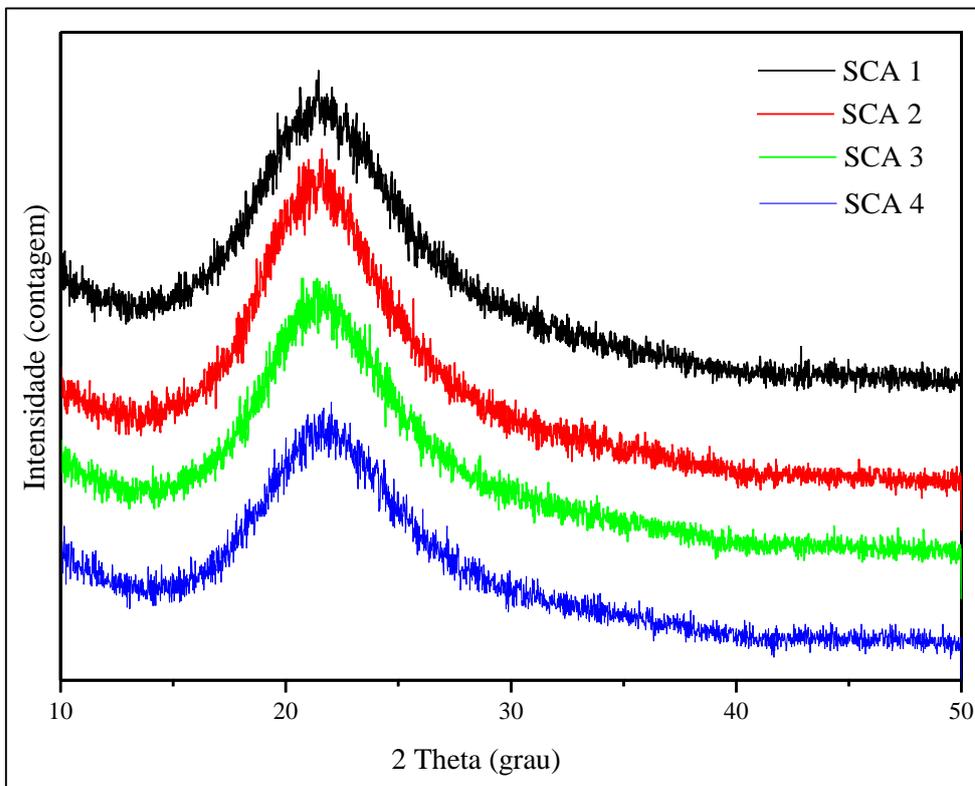


À medida que o pH decai na precipitação há conversão de silaxano (Si-O-Si) em silanol (Si-OH). (Soltani, Bahrami, Pech-Canul, & González, 2015)

4.8 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-x foram feitos e montados no gráfico 3 abaixo:

Gráfico 9: Difratograma de raios-X das sílicas obtidas



A base larga dos difratogramas e o tipo 22° indica presença de sílica amorfa. Por não terem mais picos mostra uma concentração bem superior de sílica em comparação a outros elementos presentes.

Na amostra SCA 2 há um pequeno aumento de cristalinidade em relação aos outros podendo ser vista pelo encurtamento da base. Esse efeito pode ser explicado pela presença de outros elementos, principalmente cálcio, no momento da calcinação. A maior presença de impurezas, confirmada pela FRX, pode provocar uma maior tendência a formar um material cristalino e com cristais maiores.

4.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.9.1 Aumento de 40 vezes

Figura 1: MEV SCA 1 aumento de 40X

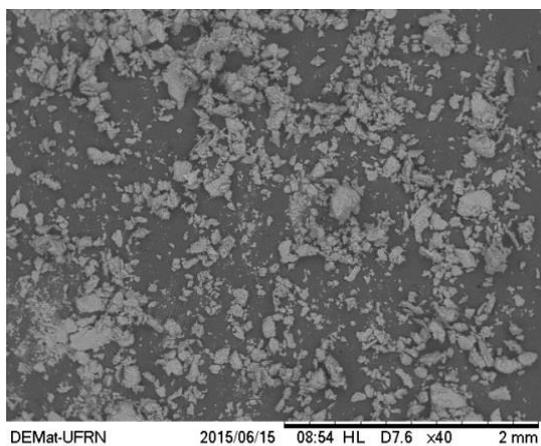


Figura 2: MEV SCA 2 aumento de 40X

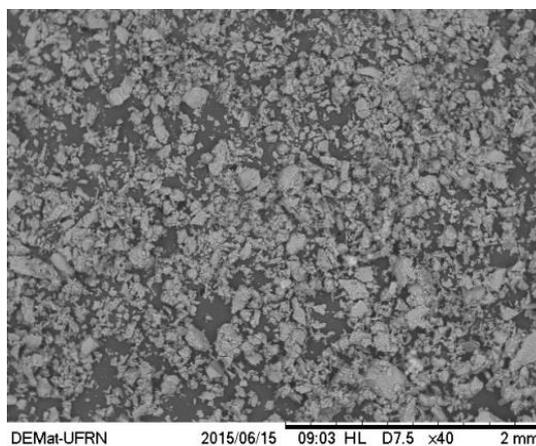


Figura 3: MEV SCA 3 aumento de 40X

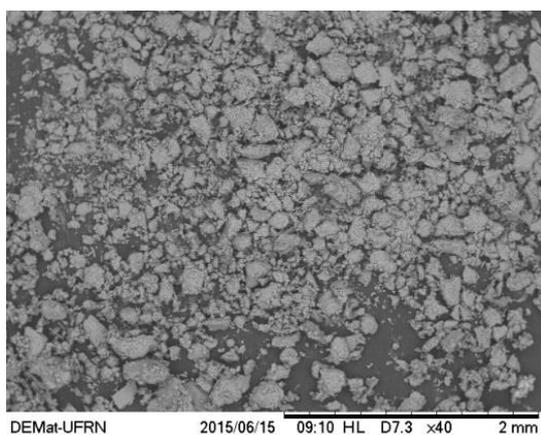
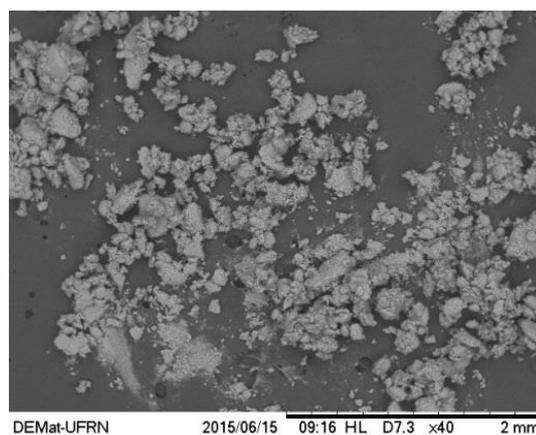


Figura 4: MEV SCA 4 aumento de 40X



4.9.2 Aumento de 250 vezes

Figura 5: MEV SCA 1 aumento de 250X

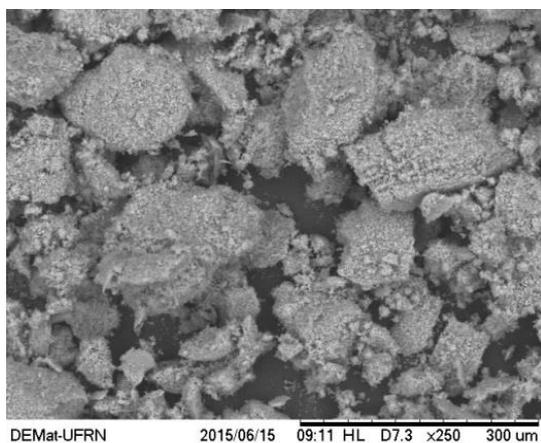


Figura 6: MEV SCA 2 aumento de 250X

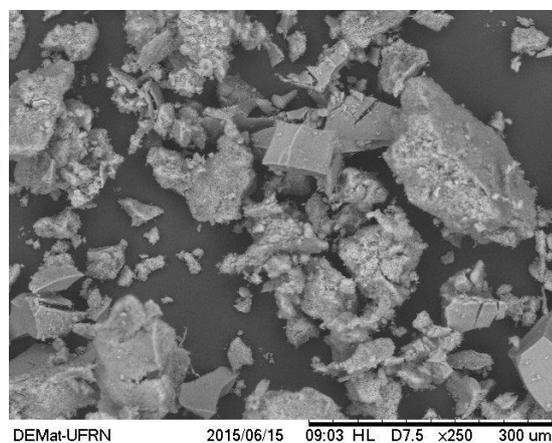


Figura 7: MEV SCA 3 aumento de 250X

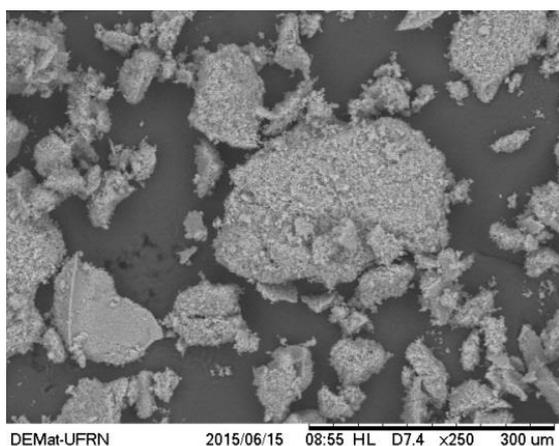
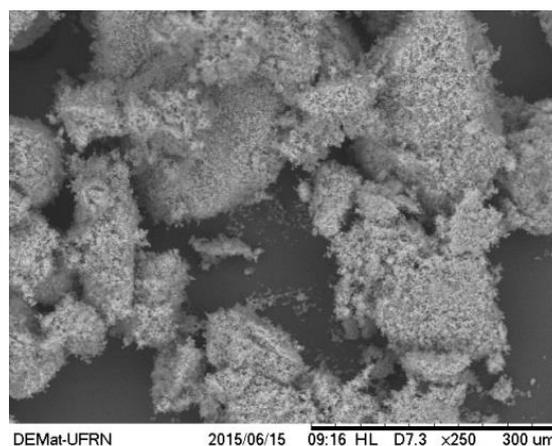


Figura 8: MEV SCA 4 aumento de 250X



4.9.3 Aumento de 500 vezes

Figura 9: MEV SCA 1 aumento de 500X

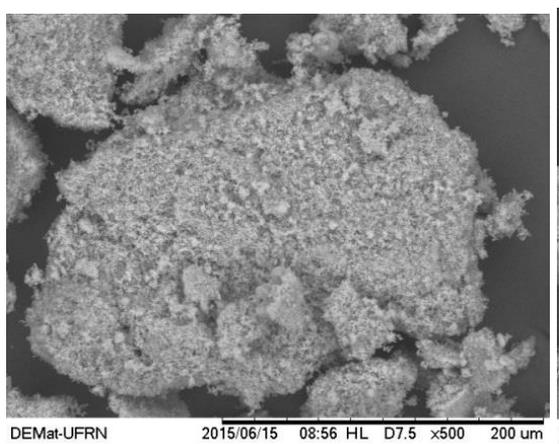


Figura 10: MEV SCA 2 aumento de 500X

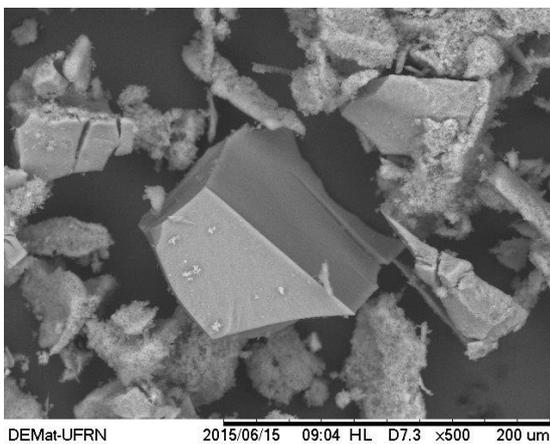


Figura 11: MEV SCA 3 aumento de 500X

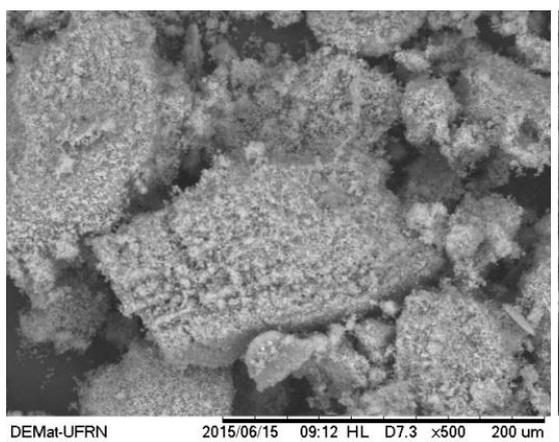
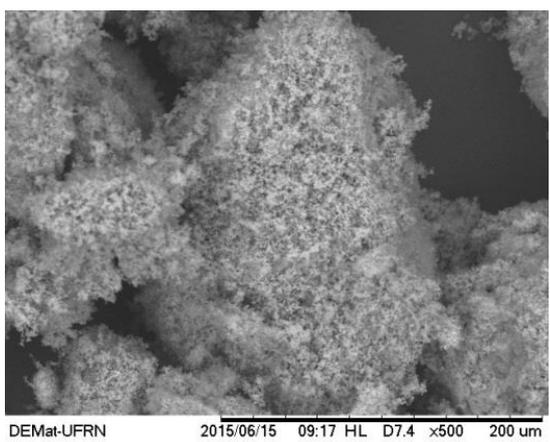


Figura 12: MEV SCA 4 aumento de 500X



4.9.4 Aumento de 1000 vezes

Figura 13: MEV SCA 1 aumento de 1000X Figura 14: MEV SCA 2 aumento de 1000X

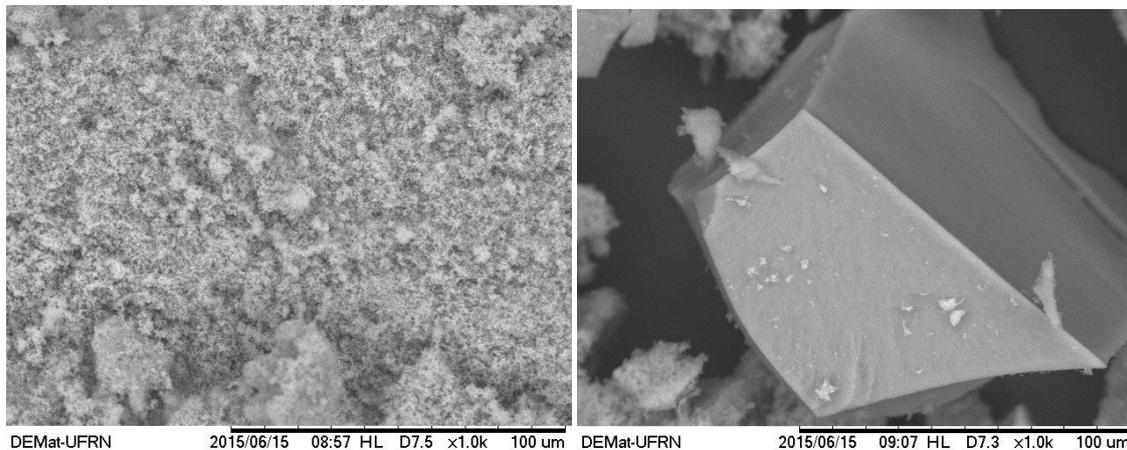
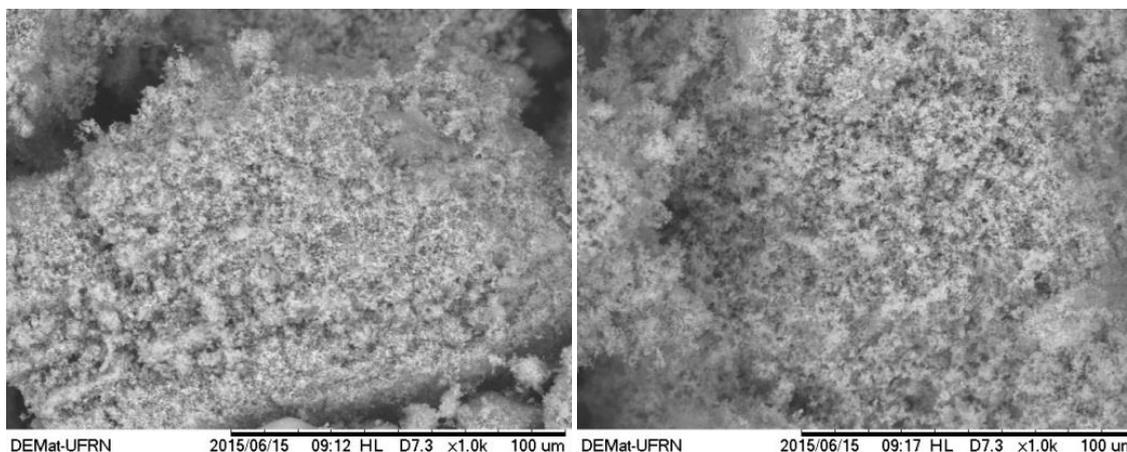


Figura15: MEV SCA 3 aumento de 1000X Figura16: MEV SCA 4 aumento de 1000X



A microscopia confirma as informações inferidas no DRX , ou seja, os materiais são amorfos, o maior grau de organização e formação de pequenos cristais no SCA 2 pode ser devido as impurezas que não foram retiradas por não ter ocorrido lavagem como discutido anteriormente. O aumento da porosidade entre SCA3 e SCA 4 como é dito na literatura(Liou & Wu, 2009) não foi perceptível por meio dessa técnica. Não é possível afirmar sem um estudo mais aprofundado por exemplo utilizando isotermas de adsorção ou variando a densidade de potência do ultrassom pela mudança do volume da solução nessa etapa.

4.10 Tamanho de partícula

A partir dos resultados da análise de tamanho de partículas foi montado o gráfico 4 e organizado a tabela 8:

Gráfico 10: Tamanho de partícula por espalhamento de luz

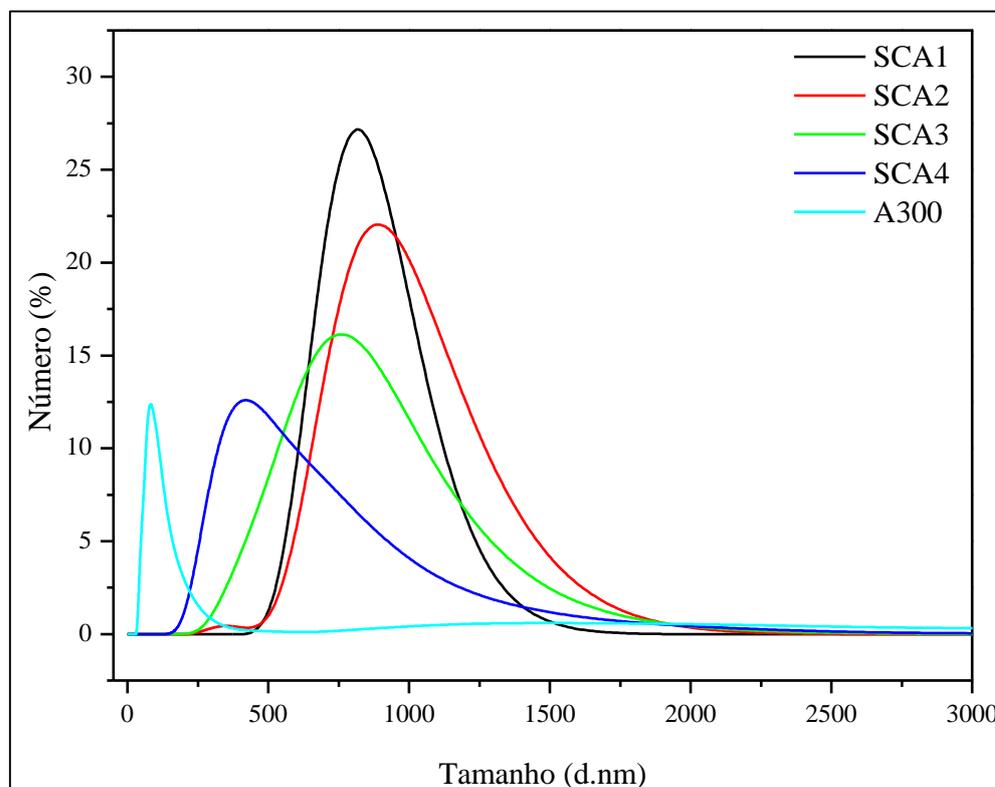


Tabela 10: Tamanho de partícula

Amostra	0-100 nm (%)	10-500 nm (%)	500-10 ³ nm (%)	10 ³ -10 ⁴ nm (%)
SCA 1	0,00	0,00	91,70	8,35
SCA 2	0,00	4,30	70,67	25,04
SCA 3	0,00	11,26	67,64	21,10
SCA 4	0,13	39,22	51,36	9,38
A300	55,28	94,10	1,00	4,77

A tabela foi dividida em 0-100 nm, escala convencional de partículas nano, 10-500 nm, tamanho coincido com intervalo de dimensões considerado para distribuição de partículas em nanoemulsão (Melo et al; 2013), 500-1000 nm, escala de partículas micro particuladas, e de 1000-10⁴ nm para os demais componentes.

No uso do ultrassom houve uma mudança do perfil do gráfico, SCA3 e SCA4, aumentando o número de partículas na escala nano consideravelmente confirmada pela tabela 8, entretanto a maior parte do material encontra-se escala micro.

Com relação ao tamanho de partícula, a amostra SCA 2 e apresentou os maiores tamanhos entre os outros tratamentos, possivelmente pela falta da etapa de lavagem no preparo o lote como citado anteriormente, pode ter promovido a formação de cristais maiores.

5 CONCLUSÃO

O processo é proveitoso para produção de uma sílica de elevada pureza e baixa cristalinidade;

Os melhores rendimentos brutos de cada tratamento deram pequenas variações comparando de um tratamento para o outro, mas há a necessidade de repetir as medidas para melhor tratamento estatístico.

O pré-tratamento (lavagem) exerce uma grande diferença nos parâmetro do tamanho de partícula e morfologia.

A aplicação da etapa de ultrassom promoveu a diminuição do tamanho das partículas;

A principal escala de tamanho alcançada em todos os tratamentos foi o micro, entretanto serão realizados estudos para aperfeiçoar esse processo visando a obter sílica na escala nano para aplicação industrial.

6 PROPOSTAS DE ESTUDOS FUTUROS

Como proposta para estudos futuros a otimização da etapa de ultrassom no processo variando a densidade de potência que a solução é submetida.

O estudo da influência de diferentes ácidos na etapa de neutralização. Como a troca do HCl pelo H_3PO_4 , que já deram início a estudos preliminares e obteve-se resultados apreciável na morfologia e tamanho de partículas, assim como a utilização de reagentes mais “verdes”, como o CH_3OOH seguindo a proposta da química voltada a menores impactos ambientais. Fazendo estudo da influência do sal formado no processo de precipitação na morfologia do produto final.

7 REFERÊNCIAS

- 1 Davies, G.-L.; Barry, A.; et al. Preparation and size optimisation of silica nanoparticles using statistical analyses. **Chemical Physics Letters**, v. 468, n. 4-6, p. 239–244, 2009.
- 2 LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. 5ª ed, p. 216-217, Edgard Blücher, São Paulo, 1999.
- 3 Ferreira, L.S.; Trierweiler, J.O. Modeling and simulation of the polymeric nanocapsule formation process. **IFAC Proceedings Volumes (IFAC-PapersOnline)**, v. 7, n. 5, p. 405–410, 2009.
- 4 Jafari, V.; Allahverdi, A.; et al. Ultrasound-assisted synthesis of colloidal nanosilica from silica fume: Effect of sonication time on the properties of product. **Advanced Powder Technology**, v. 25, n. 5, p. 1571–1577, 2014.
- 5 Li, D.; Chen, D.; et al. Reduction in time required for synthesis of high specific surface area silica from pyrolyzed rice husk by precipitation at low pH. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 13, p. 7001–7003, 2011.
- 6 Liou, T.H. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. **Carbon**, v. 42, p. 785–794, 2004.
- 7 Liou, T.H.; Wu, S.J. Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base- and acid-treated conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 693–703, 2009.
- 8 Liou, T.H.; Yang, C.C. Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 176, n. 7, p. 521–529, 2011.
- 9 Liou, T.-H. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. **Materials Science and Engineering: A**, v. 364, p. 313–323, 2004.
- 10 Liou, T.-H.; Chang, F.-W.; et al. Pyrolysis Kinetics of Acid-Leached Rice Husk. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 568–573, 1997.
- 11 Liou, T.; Wu, S. Kinetics Study and Characteristics of Silica Nanoparticles Produced from Biomass-Based Material. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 49, p. 8379–8387, 2010.
- 12 Nii, S.; Oka, N. Size-selective separation of submicron particles in suspensions with ultrasonic atomization. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 6, p. 2032–2036, 2014.
- 13 Principles, S.C.; Chen, Y.U.; et al. Construction of Homogenous / Heterogeneous Hollow Mesoporous Silica Nanostructures by. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 1, p. 125–137, 2014.
- 14 Rao, K.S.; El-Hami, K.; et al. A novel method for synthesis of silica nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, p. 125–131, 2005.
- 15 Sarangi, M.; Nayak, P.; et al. Effect of temperature on nano-crystalline silica and carbon composites obtained from rice-husk ash. **Composites Part B: Engineering**, v. 42, n. 7, p. 1994–1998, 2011.
- 16 Soltani, N.; Bahrami, a.; et al. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 899–935, 2015.

- 17 Sun, S.; Wang, S.; et al. Ultrasound assisted morphological control of mesoporous silica with improved lysozyme adsorption. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 23, p. 21–25, 2015.
- 18 Zhang, L.; Belova, V.; et al. Controlled cavitation at nano/microparticle surfaces. **Chemistry of Materials**, v. 26, p. 2244–2248, 2014.
- 19 Zulkifli, N.S.C.; Ab Rahman, I.; et al. A green sol-gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk for dental composite filler. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 4559–4567, 2013.
- 20 Dedavid, B.A.; Gomes, C.I.; et al. **Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. 2007.1–30p.
- 21 Melo, E.F.; Pinheiro, Jose Aurélio; Vasconcelos, Niedja Fittipaldi; Furtado, A.A.L.; et al. Uso do ultrassom na incorporação de gelatina de resíduo de carne mecanicamente separada (cms) de tilápia (*Oreochromis niloticus*) em emulsão óleo de girrasol / água. **Anais do Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação**, p. 1–10, 2013.
- 22 Abastecimento, C.N. de **Perspectivas para a agropecuária**. 2015.158p.
- 23 <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap01.htm> Data de acesso: 12/05/2015
- 24 http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition_en.htm Data de acesso: 17/05/2015
- 25 <http://www.fao.org/news/story/pt/item/243481/icode/> Data de acesso: 18/05/2015