

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

**OBTENÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ E SUA
UTILIZAÇÃO COMO CARGA EM COMPÓSITOS COM MATRIZ DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE**

Mariane Weirich Bosenbecker

Engenheira de Materiais

Pelotas, 2018

Mariane Weirich Bosenbecker

**OBTENÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ E SUA
UTILIZAÇÃO COMO CARGA EM COMPÓSITOS COM MATRIZ DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Amanda Dantas de Oliveira

Co-Orientador: Prof^o. Dr^o. Juliano Marini

Pelotas, 2018

Mariane Weirich Bosenbecker

**OBTENÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ E SUA
UTILIZAÇÃO COMO CARGA EM COMPÓSITOS COM MATRIZ DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE**

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 16/10/2018

Banca examinadora:

Prof^a Dr^a. Amanda Dantas de Oliveira (Orientadora)
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos.

Prof^o. Dr^o. Juliano Marini (Co-Orientador)
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos.

Prof^o. Dr^o. André Ricardo Fajardo
Doutor em Química pela Universidade Estadual de Maringá, UEM, Brasil.

Prof^a.Dr^a. Fabiula Danielli Bastos de Sousa
Doutora em Nanociências e Materiais Avançados pela a Universidade do ABC.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por toda a dedicação e esforço na minha formação.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Amanda Dantas de Oliveira pela oportunidade, incentivo, dedicação, carinho e amizade que sempre teve comigo.

Ao meu co-orientador Juliano Marini por todo seu apoio e ajuda na realização deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório: Alexandra, Caio, Dielen, Gabriel, Gabriela, Jonas, Juliana, Keli, Mariana, Paulo, Sheila, por toda ajuda, carinho, amizade e todos os momentos compartilhados, inclusive os momentos de confraternização no laboratório.

À Universidade Federal de Pelotas e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais por todo o suporte disponibilizado para a execução das atividades.

À Cerealista Polisul pela doação da casca de arroz e a Petroquímica Braskem pelo o fornecimento do polietileno de alta densidade.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) da Universidade Federal do Rio Grande do SUL (UFRGS) pelo auxílio com o processamento dos materiais estudados.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) pela a realização das análises de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

Aos funcionários, alunos e docentes que me ajudaram com a realização deste trabalho.

À todos que contribuíram, direta ou indiretamente, com a realização deste trabalho através de análises, medidas ou opiniões sinceras.

RESUMO

BOSENBECKER, Mariane Weirich. **Obtenção de celulose a partir da casca de arroz e sua utilização como carga em compósitos com matriz de polietileno de alta densidade**. 2018. 77f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Projeto de dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

Compósitos formados por uma matriz de polietileno de alta densidade (PEAD), reforçados com celulose obtida a partir da casca de arroz, foram preparados e estudados com o intuito de utilizar matérias-primas de fontes renováveis, bem como a produção de materiais alternativos, eficientes e de baixo custo, através do aproveitamento de recursos naturais. A obtenção da celulose a partir da casca de arroz foi realizada por meio de tratamento químicos para a remoção da lignina, impurezas, sílica e da hemicelulose. A cristalinidade e a superfície da celulose foram estudadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente. Após a sua obtenção, a celulose foi incorporada à matriz polimérica através do método de mistura no estado fundido. Foram preparados compósitos com diferentes teores de carga (5, 10 e 15% em massa) e suas propriedades mecânicas, estruturais e térmicas foram investigadas e correlacionadas com a sua morfologia. Observou-se que o tratamento utilizado para a obtenção da celulose foi eficaz. Os resultados de FTIR e DRX demonstraram uma redução de constituintes não celulósicos e um aumento da cristalinidade. A análise de MEV para a celulose revelou uma estrutura com superfície rugosa após sucessivos tratamentos químicos. Também foi possível observar que a adição de carga à matriz promoveu uma ligeira melhora na estabilidade térmica e os dados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) não apresentaram uma mudança significativa nos resultados obtidos para os compósitos em relação ao polímero puro. Os ensaios mecânicos dos compósitos obtidos indicaram uma melhoria de suas propriedades em relação ao PEAD. Nas micrografias de MEV, verificou-se uma fraca adesão matriz-reforço. A celulose por ser um material biodegradável e apresentar tais características pode ser aplicado como carga em compósitos de matriz de PEAD para promover uma melhoria de suas propriedades térmicas e mecânicas contribuindo para futuras aplicações no setor de embalagens.

Palavras chaves: celulose; compósitos; polietileno; casca de arroz.

ABSTRACT

BOSENBECKER, Mariane Weirich. **Obtaining cellulose from the rice husk and their use as charged in compositions with high density polyethylene matrix.** 2018. 77f. Dissertation project - Post-Graduation Program in Sciences and Materials Engineering Federal University of Pelotas, Pelotas, 2018.

Composites formed by a matrix of high density polyethylene (HDPE), reinforced with cellulose obtained from the rice husk, were prepared and studied with the aim of using raw materials from renewable sources, as well as the production of materials efficient and inexpensive, through the use of natural resources. The obtaining of cellulose from the rice husk was carried out through alkaline treatment and bleaching for the removal of lignin, impurities, silica and hemicellulose. The crystallinity and surface of the cellulose were studied by infrared spectroscopy with fourier transform (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. After its obtaining the cellulose was incorporated into the polymer matrix through the mixing method in the molten state. Composites were prepared with different amount of cellulose (5, 10 and 15 wt% by mass) and their mechanical, structural and thermal properties were investigated and correlated with their morphology. It was observed that the treatment used to obtain the cellulose was effective. The results of FTIR and XRD demonstrated a reduction of non-cellulosic constituents and an increase in crystallinity. SEM analysis for cellulose revealed a structure with a rough surface after successive chemical treatments. Also it was possible to observe that the addition of the load array promoted a slight improvement on thermal stability and the data of differential scanning calorimetry (DSC) did not show a significant change in the results obtained for the composites in relation to the pure polymer. The mechanical tests of composites obtained indicated an improvement of its properties in relation to the neat HDPE. The micrographs of SEM, weak adhesion array-strengthening. The cellulose for being a biodegradable material and present such features can be applied as cargo in HDPE matrix composites to promote an improvement of their thermal and mechanical properties contributing to future applications in the field of packaging.

Keywords: cellulose; composites; polyethylene; rice husk.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de classificação dos materiais compósitos (CALLISTER, 2014) Adaptado.....	19
Figura 2	Principais produtores mundiais de resinas termoplásticas (2014) em percentual (ABIPLAST, 2015).....	23
Figura 3	Reação de obtenção do polietileno (BUDZELAAR, 2011).....	24
Figura 4	Representação esquemática da estrutura do PEAD (COUTINHO; MELO; MARIA, 2003).....	26
Figura 5	Estrutura do grão de arroz (VIEIRA, RABELO, 2006).....	31
Figura 6	Componentes orgânicos da casca de arroz (RAZAVI et al., 2006).....	32
Figura 7	Representação esquemática da molécula celobiose (KERI et al., 2015).....	33
Figura 8	Estrutura cristalina da celulose I _β . (a) vista oblíqua e (b) vista ao longo da relação axial c. (HABIBI, LUCIA; ROJAS, 2010).....	34
Figura 9	Equipamento de Extração Soxhlet utilizado para determinação das normas TAPPI.....	41
Figura 10	Placas estampadas obtidas após o processo de moldagem por compressão ((A) PEAD puro,(B) PEAD + 5% celulose, (C) PEAD + 10% celulose, (D) PEAD + 15% celulose).....	43
Figura 11	Etapas do processo de obtenção da celulose a partir da casca de arroz. (a) casca de arroz natural, (b) tratamento alcalino e (c) branqueamento.....	48
Figura 12	Espectros de FTIR após sucessivos tratamentos químicos.....	50
Figura 13	Difratograma de raios-X das amostras obtidas.....	52

Figura 14	Imagens obtidas por MEV da casca de arroz (A, B e C com aumentos de 50 x, 500x e 2000x respectivamente) e celulose (D, E e F com aumentos de 50x, 200x e 2000x respectivamente).....	54
Figura 15	Curvas TGA da celulose e dos compósitos.....	55
Figura 16	Curvas DTG da celulose e dos compósitos.....	56
Figura 17	Termogramas de DSC referente ao resfriamento do material estudado.....	58
Figura 18	Termogramas de DSC referente ao segundo aquecimento do material estudado.....	58
Figura 19	Termograma de DSC referente ao primeiro aquecimento do compósito após o processo de moldagem.....	61
Figura 20	Termograma de DSC referente ao resfriamento do compósito após o processo de moldagem.....	61
Figura 21	Valores do módulo elástico obtidos através dos ensaios de resistência à tração.....	63
Figura 22	Gráfico de resistência ao impacto tipo izod.....	64
Figura 23	Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos compósitos, (A-B) PEAD+5% Celulose, (C-D) PEAD+10% Celulose, (E-F) PEAD+15% Celulose.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comparação das características entre termoplásticos e termofixos (CANEVAROLO, 2006).....	21
Tabela 2	Propriedades dos principais tipos de polietilenos. (COUTINHO; MELO; MARIA, 2003).....	25
Tabela 3	Propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do PEAD (COUTINHO; MELO; MARIA, 2003).....	27
Tabela 4	Principais propriedades do PEAD.....	39
Tabela 5	Composição química da celulose obtida por meio da determinação das normas TAPPI.....	49
Tabela 6	Índice cristalinidade (% Cr) calculado através do método proposto por tSegal et al (1959).....	52
Tabela 7	Valores de DSC de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_f), entalpia de cristalização (ΔH), entalpia de fusão (ΔH) e grau de cristalinidade ($\%X_c$).....	59
Tabela 8	Valores de DSC de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_f), entalpia de cristalização (ΔH_c), entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade ($\%X_c$).....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – American Society for Testing Materials

ATR-FTIR – Reflexão total atenuada - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

CA – Casca de Arroz

CLTE - Coeficiente da temperatura linear

CNF – Nanofibras de celulose

DRX – Difração de Raios-X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NaOH – Hidróxido de Sódio

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PE-g-MA - Polietileno enxertado com anidrido maleico

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

PP - Polipropileno

PET – Polietileno Tereftalato

PVC – Policloreto de vinila

PEUAPM – Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

PEUBD – Polietileno de Ultra Baixa Densidade

PS – Poliestireno

PVA - Poli (álcool-vinílico)

SiO₂ - Sílica

TAED - Peróxido de hidrogênio/tetra-acetiletlenodiamina

TGA – Análise Termogravimétrica

Tg – temperatura de transição vítrea

Tm – Temperatura de fusão

TAPPI - *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*

XLPE – Polietileno reticulado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 Compósitos Poliméricos.....	18
3.2 Matrizes Termoplásticas.....	20
3.2.1 Polietileno.....	23
3.2.1.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	25
3.3 Resíduos Agroindustriais.....	28
3.3.1 Arroz.....	29
3.3.1.1 Casca de Arroz.....	31
3.3.1.1.1 Celulose.....	32
3.4 Revisão de Literatura.....	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Materiais.....	39
4.1.1 Polietileno de Alta Densidade.....	39
4.1.2 Casca de Arroz.....	40
4.2 Método Utilizado para a Obtenção da Celulose a partir da Casca de Arroz.....	40
4.2.1 Primeiro Tratamento Químico	40
4.2.2 Segundo Tratamento Químico (Branqueamento).....	40
4.3 Caracterização Química.....	40
4.4 Preparação dos Compósitos PEAD/Celulose.....	41
4.4.1 Processamento dos Compósitos Poliméricos por Extrusão.....	41
4.4.2 Conformação dos Corpos de Prova.....	42
4.5 Caracterização da Casca de Arroz e da Celulose.....	43
4.5.1 Caracterização Química.....	43

4.5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	44
4.5.3 Difração de Raios-X (DRX).....	44
4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
4.6 Caracterização dos Compósitos PEAD/Celulose.....	45
4.6.1 Caracterização Térmica.....	45
4.6.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	45
4.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
4.6.2 Caracterização Mecânica.....	46
4.6.2.1 Ensaio de Resistência Mecânica sob Tração Uniaxial.....	46
4.6.2.2 Ensaio de Resistência ao Impacto Tipo Izod.....	47
4.6.3. Caracterização Estrutural.....	47
4.6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 Caracterização da Casca de Arroz e da Celulose.....	48
5.1.1 Caracterização Química.....	48
5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	49
5.1.3 Difração de Raios-X (DRX).....	51
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
5.2 Caracterização Térmica.....	55
5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	55
5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	56
5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do Compósito após o Processo de Moldagem.....	58
5.3 Caracterização Mecânica.....	60
5.3.1 Ensaio de Resistência Mecânica sob Tração Uniaxial.....	62
5.3.2 Ensaio de Resistência ao Impacto Tipo Izod.....	64
5.4 Caracterização Estrutural.....	65
5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	65

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	68
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	69
REFERÊNCIAS.....	70

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da consciência ambiental e desenvolvimento sustentável, compósitos constituídos por materiais poliméricos derivados de fontes naturais renováveis têm se tornado uma alternativa promissora, devido ao baixo custo da matéria-prima, sua biodegradabilidade e também para minimizar o impacto ambiental de polímeros convencionais (HUANG et al., 2016; TIBOLLA, PELISSARI, MENEGALLI, 2014).

Além destes materiais, compósitos de matriz polimérica com diversos tipos de cargas, em particular os reforçados por fibras vegetais, têm recebido atenção desde a Segunda Guerra Mundial devido ao seu teor de celulose, que é um dos principais componentes das paredes celulares das plantas (LAVOINE et al., 2012; TIBOLLA; PELISSARI; MENEGALLI, 2014). Os compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais têm sido alvo de grande interesse acadêmico e industrial por substituírem, geralmente com vantagens de custo e leveza, as peças feitas de compósitos poliméricos convencionais. Esses compósitos são menos agressivos e tóxicos, visto que, as matérias primas de origem vegetal, tais como: óleos, amido e celulose, além de serem oriundas de fontes renováveis, atendem aos requisitos de biodegradabilidade e preservação do meio ambiente durante todo o seu ciclo de vida (LIGOWSKI; SANTOS; FUGIWARA, 2015). Por estes motivos, materiais compósitos poliméricos reforçados com cargas de origem natural, principalmente aqueles provenientes de resíduos agroindustriais, têm sido amplamente investigados (YANG et al., 2006).

A casca de arroz (CA) é um resíduo agroindustrial produzido em grandes quantidades no estado do Rio Grande do Sul (IBGE, 2018). Caracteriza-se por ter um revestimento ou capa protetora formada durante o crescimento dos grãos de arroz. No processo de refino do arroz esta capa é removida. Estas cascas possuem baixo valor comercial, pois a sílica (SiO_2) e as fibras contidas não possuem valor nutritivo, e por isso não são usadas na alimentação humana ou animal. Há alguns anos, quase todo esse material era descartado em lavouras e fundo de rios, ocasionando sérios impactos ambientais. A CA é o

subproduto mais volumoso, contendo cerca de vinte por cento do peso do grão, as quais poderiam ser aproveitadas de diversas maneiras, como utilização em combustível, transformação em carvão ativo, como leito de filtração e na construção civil. Mais recentemente este material tem sido empregado também como reforço em materiais compósitos poliméricos (ROSA et al., 2012; JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012).

A casca de arroz é rica em celulose (~35%), hemicelulose (~25%), lignina (~20%), sílica (~17%) e umidade (~3%) (AYSWARYA et al., 2012). Portanto, a CA pode ser considerada como uma das fontes mais abundantes de celulose a partir de resíduos agroindustriais do mundo. Curiosamente, não há relatos sobre a utilização da celulose obtida a partir da CA em matriz de PEAD (principalmente em pesquisas realizadas no Brasil) na preparação de compósitos pelo processo de mistura no estado fundido, embora alguns trabalhos publicados na literatura tenham mostrado que a celulose pode ser empregada para conferir um aumento das propriedades mecânicas e térmicas do poli (ácido lático) (PLA) (BATTEGAZZORE et al., 2014).

Compósitos poliméricos utilizando materiais provenientes da celulose têm várias vantagens, pois geralmente estes reforços naturais são mais leves, mais atraentes economicamente e proporcionam uma resistência muito maior quando comparados com os agentes de reforço inorgânicos (CAMPOS et al., 2011). Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar o uso de celulose extraída da casca de arroz na preparação de materiais compósitos pelo método de mistura no estado fundido, contribuindo assim com a reutilização deste resíduo agroindustrial. O trabalho busca também promover uma melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas do polietileno de alta densidade (PEAD).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral a obtenção e caracterização de materiais compósitos utilizando como matriz polimérica PEAD e a celulose obtida a partir da CA como agente de reforço.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter e caracterizar a celulose obtida a partir da CA;
- Avaliar o efeito da concentração de carga na preparação de compósitos PEAD/celulose;
- Caracterizar os materiais compósitos quanto ao comportamento mecânico e térmico;
- Caracterizar estruturalmente e morfologicamente os materiais compósitos.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Compósitos Poliméricos

Conforme a *Norma American Society for Testing and Materials* (ASTM D3878 – 95), a definição de compósito consiste em um material constituído de duas ou mais fases, insolúveis entre si, que são combinados para formar um material com certas propriedades que não se pode observar quando encontrados isoladamente. Neto e Pardini (2006) esclarecem que os materiais que constituem o compósito são chamados de fases, sendo que uma delas é descontínua, denominada de reforço, sendo responsável por fornecer resistência ao esforço e a outra fase é contínua, chamada de matriz, correspondendo ao meio de transferência desse esforço. Dessa forma, as propriedades dos compósitos são influenciadas pelas propriedades dos materiais das fases constituintes, pelos níveis de dispersão e distribuição entre o reforço e a matriz. Assim, a finalidade da combinação dos materiais é promover características específicas para o compósito dependendo da aplicação. (CALEGARI; OLIVEIRA, 2016)

Uma representação esquemática sobre a classificação destes materiais é mostrada na Figura 1. Este esquema consiste em três divisões principais, que são os compósitos reforçados com partículas, os compósitos reforçados com fibras e os compósitos estruturais. A fase dispersa para os compósitos reforçados com partículas tem eixos iguais, ou seja, as dimensões das partículas são praticamente as mesmas em todas as direções, já nos compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa possui a geometria de uma fibra, estes materiais se caracterizam por possuírem uma elevada razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro). Os compósitos estruturais possuem camadas alternadas de materiais diferentes como metais, tecidos ou papéis impregnados com polímero (CALLISTER, 2014).

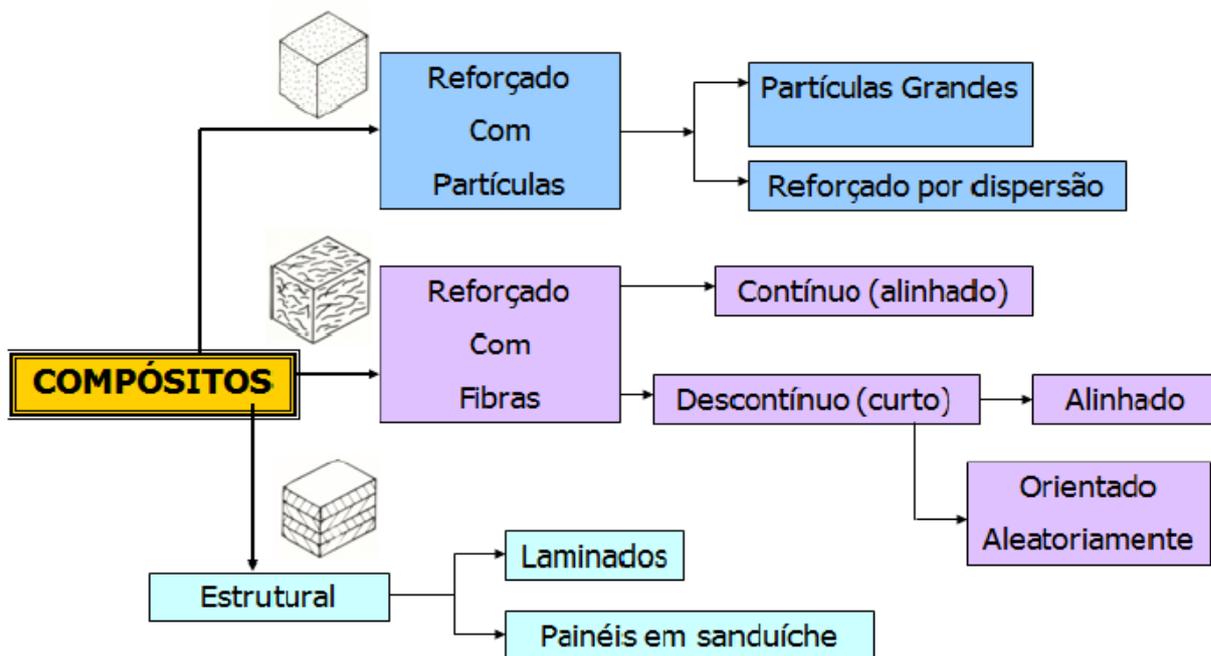


Figura 1 – Esquema de classificação dos materiais compósitos (CALLISTER, 2014). Adaptado.

As propriedades dos compósitos poliméricos reforçados com fibras dependem de alguns fatores como adesão fibra-matriz, orientação da fibra e volume da fibra. Para melhorar a adesão fibra-matriz, uma das alternativas é modificar química ou fisicamente as fibras antes da incorporação à matriz polimérica (YAHAYA et al., 2016).

O desenvolvimento na área de compósitos reforçados com fibras naturais teve um grande crescimento nos últimos anos. Devido ao fato de serem considerados materiais ambientalmente corretos, compósitos reforçados com fibras naturais têm apresentado uma alternativa viável na substituição, em muitas aplicações, de polímeros reforçados com fibras de vidro e outras cargas. Um fator importante que favorece o emprego de fibras naturais como insumo renovável é a crescente perspectiva de economia de energia por meio da redução de peso dos componentes, bem como os aspectos relacionados à recuperação das matérias-primas e ao reaproveitamento dos materiais no final do ciclo de vida do produto (XU et al., 2008).

Além disso, as fibras naturais são produzidas em praticamente todos os países e agregam diversas propriedades significativas, como baixa densidade, baixo custo e boas propriedades mecânicas específicas (PEREIRA et al., 2015).

Devido à limitada estabilidade térmica das fibras naturais, somente termoplásticos que amolecem a temperaturas abaixo de 200°C são comumente usados como matrizes nestes compósitos, como por exemplo, as poliolefinas virgens ou pós-consumo. A matriz e as fibras são escolhidas em função de suas propriedades típicas, aplicações, disponibilidade, custo e familiaridade do processador com as mesmas (PICKERING et al., 2016).

Uma condição fundamental para produzir compósitos termoplásticos com fibras naturais é a qualidade das fibras utilizadas em termos de pureza e granulometria (MIGNEAULT et al., 2009). Além do tamanho, o tipo de fibra utilizada tem grande influência nas propriedades dos compósitos.

As fibras mais utilizadas são: sisal, juta, linho, curauá, coco, bagaço de cana, banana e casca de arroz. A adição de fibras naturais aos termoplásticos pode conferir uma melhora nas propriedades mecânicas, provocando um aumento na resistência à tração do compósito comparado ao polímero puro, além da redução de custo obtida no compósito, advinda da menor densidade do material.

3.2 Matrizes Termoplásticas

As matrizes geralmente possuem a finalidade de atuar como o constituinte do compósito que transfere a carga para o reforço e ao mesmo tempo protege o mesmo. As matrizes podem ser poliméricas, cerâmicas e metálicas. As matrizes poliméricas são as mais utilizadas por possuírem menor custo e também devido a facilidade de processamento quando comparadas aos outros tipos de matrizes, porém possuem menores limites de resistência, módulo, temperatura, baixa condução de eletricidade e calor (BARROS, 2006).

As matrizes poliméricas podem ser classificadas em termoplásticas ou termofixas, as quais estão diretamente relacionadas com o comportamento a diferentes temperaturas dessas matrizes e também com as suas estruturas químicas (VINCENZINE, 1995).

Segundo Canevarolo (2006), os termoplásticos são polímeros de alta massa molar, que fundem e fluem sob efeito de temperatura e pressão e endurecem quando resfriados. Essa condição permite que possam ser convenientemente moldados. No processamento de compósitos com matriz termoplástica podem ser utilizados processos convencionais de extrusão ou injeção (NETO; PARDINI, 2006). Os polímeros termofixos não conseguem se tornar fluidos, pois durante o processo de cura sofrem reações químicas irreversíveis, devido à formação de uma grande quantidade de ligações cruzadas, tornando-se rígidos, infusíveis e insolúveis. (CANEVAROLO, 2006). A Tabela 1 mostra as diferenças entre as resinas termoplásticas e termofixas.

Tabela 1 - Comparação das características entre termoplásticos e termofixos (CANEVAROLO, 2006).

TERMOPLÁSTICOS	TERMOFIXOS
Reciclável	Não reciclável
Tempo ilimitado de armazenamento	Tempo limitado de armazenamento
Alta viscosidade	Baixa viscosidade
Baixa resistência à fluência	Alta resistência à fluência
Temperatura de uso limitada à T _g e T _m , baixa estabilidade térmica e dimensional	Alta resistência térmica e dimensional

As propriedades dos polímeros termoplásticos são influenciadas pelo grau de cristalinidade, pela morfologia e orientação das cadeias poliméricas. Estes polímeros se caracterizam por possuírem baixa densidade, boa aparência, boa processabilidade, são isolantes térmicos e elétricos e possuem baixo custo, sendo que os tipos mais comuns são o polipropileno, poliamida,

policarbonatos e polietilenos. No entanto, apresentam baixa resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade (SPINACÉ; PAOLI, 2004). A produção mundial de matrizes termoplásticas (resinas termoplásticas) é de aproximadamente 260 milhões de toneladas (2014). A China sozinha representa 26% do total, liderando a produção mundial, seguida pela Europa (União Europeia, Suíça, e Noruega), com 20% e o bloco econômico NAFTA (composto por EUA, Canadá e México), com 19% como é demonstrado na Figura 2 (ABIPLAST, 2015). A América Latina representa 5% da produção mundial, sendo que o Brasil representa quase metade de produção concentrada em polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC), politereftalato de etileno (PET) e os “polímeros de engenharia”. Existem oportunidades para o desenvolvimento de novas aplicações de transformados plásticos no mundo e no Brasil, como por exemplo, a criação de embalagens ativas que interagem com o produto proporcionando ainda mais proteção; embalagens inteligentes capazes de apresentar informações sobre a qualidade do produto e embalagens sustentáveis com o intuito de promover a reciclagem ou ainda produzida a partir de matérias-primas renováveis. A celulose também tem sido aplicada em outros setores, por exemplo, no setor automotivo, em aplicações agrícolas, auxiliando na redução de desperdícios e aumento da eficiência na produção de alimentos; bem como no uso de aplicações para construção civil (ABIPLAST, 2015).

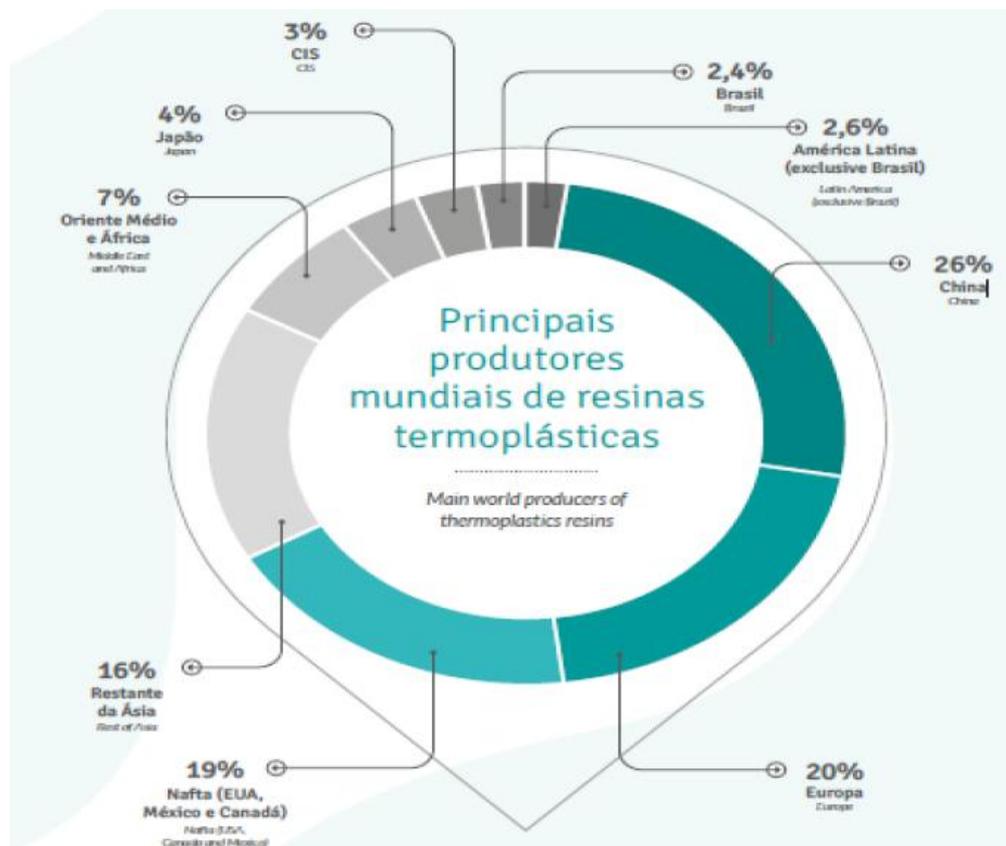


Figura 2 - Principais produtores mundiais de resinas termoplásticas (2014) em percentual (ABIPLAST, 2015).

3.2.1 Polietileno

Os polietilenos (PE) são polímeros semicristalinos, flexíveis e suas propriedades estão diretamente relacionadas com seu grau de cristalinidade. A fase cristalina é constituída por lamelas planares que se apresentam como cadeias perpendiculares em relação ao plano da cadeia principal e dobradas em zigue-zague. São polímeros amplamente empregados, pois são inertes na presença de produtos químicos devido a seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. O PE é umas das resinas termoplásticas mais utilizadas para a produção de embalagens plásticas (QIAO et al., 2011). O PE é obtido a partir da polimerização do etileno, que é um gás a temperatura e pressão ambiente (BUDZELAAR, 2011). Na Figura 3 é apresentado a estrutura química do monômero etileno e do mero do polietileno.

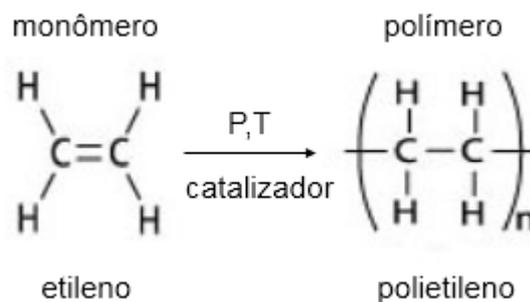


Figura 3 – Reação de obtenção do polietileno (BUDZELAAR, 2011).

Atualmente, há uma grande variedade de polietilenos sendo produzidos. Essa diversidade de polietilenos está diretamente associada aos vários processos de polimerização existentes (catalisadores, variáveis de processo, tipos e concentrações de comonômeros, co-catalisadores, entre outros). Estes polietilenos podem apresentar ramificações de diferentes tamanhos. Essas ramificações podem ser curtas, sendo cadeias de menor tamanho com uma quantidade limitada de carbonos ligados, ou também podem possuir ramificações de cadeia longa com muitos carbonos ligados (NIU et al., 2010).

Os polietilenos são classificados em quatro categorias, conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades dos principais tipos de polietilenos (COUTINHO; MELO; MARIA, 2003).

PROPRIEDADES	Polietileno de densidade linear (PELD)	Polietileno de baixa densidade (PEBD)	Polietileno de alta densidade (PEAD)	Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)
Densidade (g/cm ³)	0,0910-0,925	0,915-0,935	0,941-0,967	0,93
Temperatura de Fusão (°C)	125	106-112	130-133	132
Tensão de Ruptura (MPa)	14-21	6,9-17,2	18-30	20-41
Elongação até a Ruptura (%)	200-1200	100-700	100-1000	300
Módulo de Flexão (MPa)	248-365	415-795	689-1654	-
Resistência ao Impacto Izod (J/m)	-	0,67-21	27-160	Não Quebra
Dureza (Shore)	41-53	45-60	60-70	-

Dentre os diferentes tipos de polietilenos, será utilizado neste trabalho o PEAD como a matriz dos compósitos.

3.2.1.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

O polietileno é um dos polímeros comerciais mais versáteis. Sua natureza semicristalina permite seu processamento numa longa faixa de temperaturas, onde a fase cristalina do polímero promove resistência, e a fase amorfa promove flexibilidade (YANG et al., 2006).

Polietilenos de alta densidade são produzidos com catalizadores organometálicos, como os Ziegler-Natta ou Phillips. É um polímero praticamente linear, com baixo número de ramificações, conforme pode ser visto na Figura 4. Uma vez que o PEAD possui baixos níveis de defeitos estruturais, sua organização espacial é mais simples que a do PEBD (possui um menor número de ramificações na cadeia polimérica), o que causa um maior grau de cristalinidade e uma maior densidade para o PEAD quando comparados a outros polietilenos. São polímeros altamente cristalinos (entre 60 e 90%) e sua densidade está na faixa de $0,95 - 0,97 \text{ g/cm}^3$. A temperatura de fusão cristalina (T_m) destes polímeros situa-se na faixa entre 125 e 135°C (FELDMAN, 1996).

Devido à sua maior cristalinidade em relação ao PEBD, o PEAD é mais rígido e mais duro que o polietileno de baixa densidade, porém, é mais propenso ao empenamento. Sua resistência a tração é duas vezes maior que a do PEBD, porém, a cristalinidade inferior desse último garante uma melhor processabilidade e resistência ao impacto (COUTINHO; MELO; MARIA, 2003).

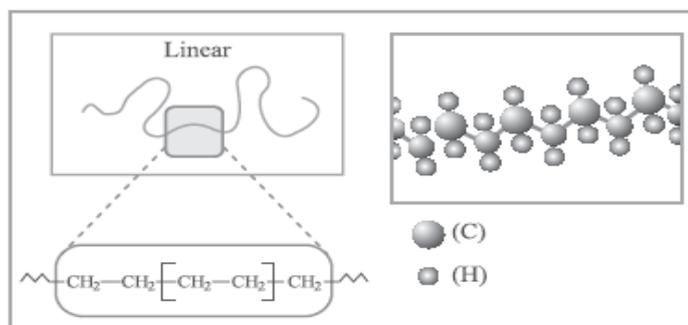


Figura 4 – Representação esquemática da estrutura do PEAD (COUTINHO; MELO; MARIA, 2003).

Algumas propriedades mecânicas e térmicas do PEAD são apresentadas na Tabela 3. As propriedades mecânicas do PEAD sofrem grande influência do peso molecular, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação das cadeias poliméricas (COUTINHO; MELO; MARIA, 2003).

O PEAD é um material de aplicação geral devido a seu baixo custo, facilidade de processamento, excelentes propriedades de isolamento elétrico, excelente resistência química, flexibilidade em baixas temperaturas, não é tóxico e possui permeabilidade a vapor de água suficiente para aplicações em setores de embalagens, construções e agrícolas (COUTINHO; MELO; MARIA, 2003).

Tabela 3 – Propriedades térmicas, físicas, e mecânicas do PEAD (COUTINHO; MELO; MARIA, 2003).

PROPRIEDADES	ALTAMENTE LINEAR	BAIXO GRAU DE RAMIFICAÇÃO
Densidade (g/cm ³)	0,962 – 0,968	0,950 – 0,960
Temperatura de fusão (°C)	128 – 135	125 -132
Condutividade térmica W(mk)	0,46 – 0,52	0,42 – 0,44
Ponto de escoamento (MPa)	28 – 40	25 – 35
Módulo de tração (Mpa)	900 – 1200	800 – 900
Resistência à tração (MPa)	25 – 45	20 – 40
Alongamento (%) no ponto de escoamento	5 – 8	10 -12
Alongamento (%) no ponto de ruptura	50 – 900	50 – 1200
Resistência ao cisalhamento (Mpa)	20 – 38	20 – 36

3.3 Resíduos Agroindustriais

Os resíduos agroindustriais são provenientes de atividades como agricultura, indústria têxtil, de papel e contribuem para o acúmulo de material em aterros sanitários ou são descartados aleatoriamente na natureza. Com o objetivo de sanar essa deficiência, processos de reaproveitamento de resíduos são estudados visando a diminuição dos impactos ambientais oriundos do descarte incorreto e também o desenvolvimento de novas tecnologias com alto valor agregado. Vários trabalhos, hoje, buscam aperfeiçoar a aplicação de recursos naturais, como o uso de fibras naturais em materiais industriais e de engenharia. A industrialização de produtos agrícolas tem produzido milhares de toneladas de resíduos, tendo um interesse especial as fibras naturais, devido ao seu grande potencial de aplicação em materiais compósitos (HO et al., 2012; ZAH et al., 2007).

Muitas fibras naturais, tais como, madeira, juta, kenaf, abacaxi, coco, sisal e CA têm sido utilizadas como reforço em materiais compósitos. A casca de arroz, em especial, está sendo alvo de vários estudos, uma vez que possui uma grande produção mundial e assim tem se tornado um grande problema por ser de difícil eliminação no solo, devido às suas grandes concentrações de lignina e sílica (SILVIA; NETO; RADOVANOVIC, 2008).

Todos os anos, bilhões de quilos de cascas de arroz são gerados pela produção de arroz. As cascas de arroz representam aproximadamente 20% do peso da colheita de arroz (DAGNINO et al., 2013). A casca é um revestimento ou camada protetora formada durante o crescimento dos grãos de arroz. Removido durante o refino do arroz, esta casca tem baixo valor comercial, uma vez que tem pouco valor nutricional e, portanto, não é utilizado em alimentos para animais ou humanos. Há alguns anos, quase todo esse material era descartado no fundo dos rios e campos. Com relação à crescente contaminação ambiental por esses resíduos, alguns grupos se dedicaram ao estudo de seu uso para geração de energia. As cascas de arroz podem ser usadas como um componente na composição de cerâmica e isolamento

refratário, bem como nas indústrias de construção civil, e também pode ser aplicadas ainda como reforço para polímeros (ALFARO; DIAS; SILVA, 2013).

Quando analisada através do aspecto econômico e tecnológico, a casca de arroz possibilita a confecção de materiais de baixo custo por atuar como reforço ou até mesmo de substituição parcial da matéria-prima utilizada em materiais de construção convencionais (MILANI; FREIRE, 2006).

A utilização de fibras naturais como material industrial busca promover melhoramento de propriedades mecânicas e térmicas de outros materiais. Também têm como finalidade a diminuição da densidade, deixando o material mais leve, além disso, estas fibras são biodegradáveis. E com relação ao aspecto ambiental, a utilização da casca de arroz permite a redução de seu descarte, ou da queima indiscriminada (NAVAS; REBOREDO; GRANADOS, 2015).

3.3.1 Arroz

O arroz, planta da classe monocotiledônea e espécie *Oryza sativa L.*, é um dos cereais mais importantes para a alimentação humana. É também um dos cereais com maior produção e consumo no mundo, sendo caracterizado como principal alimento de mais da metade da população mundial. Os brasileiros consomem cerca de 25 kg de arroz por ano (BRASIL, 2015).

Na safra 2015/16, o Brasil produziu 10.602,9 mil toneladas de arroz, com destaque o Rio Grande do Sul (RS), responsável por aproximadamente 70% (8,07 milhões de toneladas) da produção, fato que caracteriza o estado como maior produtor desse cereal no país. A área plantada foi de 1,08 milhão de hectares, com produtividade de 7.466 kg/ha. Além das boas condições que propiciam altas produtividades, o Rio Grande do Sul possui logística estratégica que facilita a comercialização do produto (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2016).

A cultura do arroz em sistema de cultivo em terras altas foi utilizada como pioneira no Mato Grosso para a abertura de novas áreas por ser pouco exigente em insumos e tolerante a solos ácidos, com isso o Mato Grosso se

tornou o maior produtor de grãos do país e sempre esteve entre os quatro maiores produtores brasileiros de arroz (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2015).

No Maranhão, o arroz é um produto de grande valor econômico e social, devido ao seu relevante papel na dieta maranhense e participação no Produto Interno Bruto (PIB) estadual. É o principal produtor da região nordestina.

No Rio Grande do Sul, cujo sistema de produção é irrigado, cada município representa uma área de abrangência, Uruguaiana, está inserida na Fronteira Oeste; Cachoeira do Sul, na Depressão Central; Pelotas, na Zona Sul; e Santo Antônio da Patrulha, na Planície Costeira Externa. (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2015).

Pelotas

A Zona Sul, representada por Pelotas, corresponde a 19% da produção estadual e possui cerca de 17% da área cultivada. A logística proporciona ao produto dessa região o melhor preço do mercado, principalmente pela proximidade do Porto de Rio Grande (INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ, 2016).

As projeções de produção de arroz mostram que o Brasil irá colher 14 milhões de toneladas de arroz na safra 2023/2024, com um aumento de aproximadamente 11,3% nos próximos 10 anos (BRASIL, 2014). Com esse acréscimo na produção, aumentará também a quantidade de resíduos, como o farelo com 8% da produção, casca com 20% e palha com 23%. (BEVILAQUA, 2010). O farelo geralmente é aproveitado na fabricação de farinhas, alimentação animal e fermentação de cerveja. No entanto, a casca e a palha são os resíduos mais preocupantes deste beneficiamento, pois são resíduos gerados em grande escala e seus destinos não são os mais apropriados (BEVILAQUA, 2010).

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo utilizar a casca de arroz, por ser um resíduo de grande produção no estado do RS, para obter celulose, a qual foi utilizada com carga em uma matriz de PEAD.

3.3.1.1 Casca de Arroz

A casca de arroz representa o subproduto mais volumoso da cultura do arroz, sendo considerada como uma capa protetora, formada durante o crescimento dos grãos de arroz.

A estrutura do grão de arroz pode ser visualizada na Figura 5. O grão é formado pelo tegumento, que envolve a semente e se encontra diretamente ligado ao pericarpo, membrana que envolve o fruto. O pericarpo é envolvido pelas glumelas, pela lema e pela pálea, que constituem a casca e são removidas durante o beneficiamento (VIEIRA; CARVALHO, 1999).

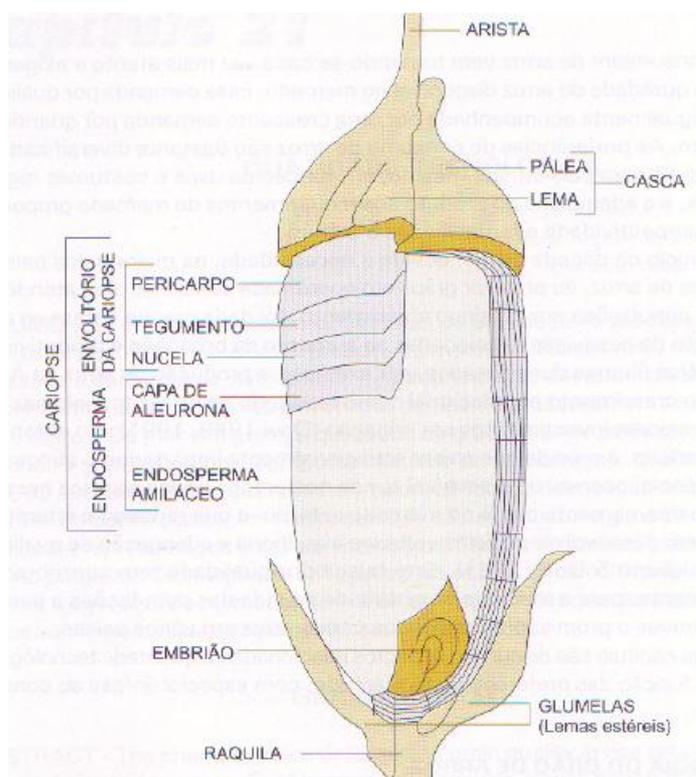


Figura 5 – Estrutura do grão de arroz (VIEIRA, RABELO, 2006).

Segundo a Instrução Normativa nº 6/2009 (BRASIL, 2009), do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, o arroz em casca natural é o produto que antes da etapa de beneficiamento não passa por qualquer processo industrial ou tecnológico.

A casca do arroz em sua composição apresenta ~ 35% de celulose, ~ 25% de hemicelulose, ~ 20% de lignina, ~ 17% de cinzas (94% de sílica) e

umidade de aproximadamente 3%, como demonstrado na Figura 6 (RAZAVI et al., 2006).

A variação do percentual dos componentes orgânicos presente na casca de arroz depende da safra, ou seja, da variedade da planta, das condições climáticas, do solo e também da localização geográfica da lavoura de arroz (QUISPE; NAVIA; KAHH, 2016).

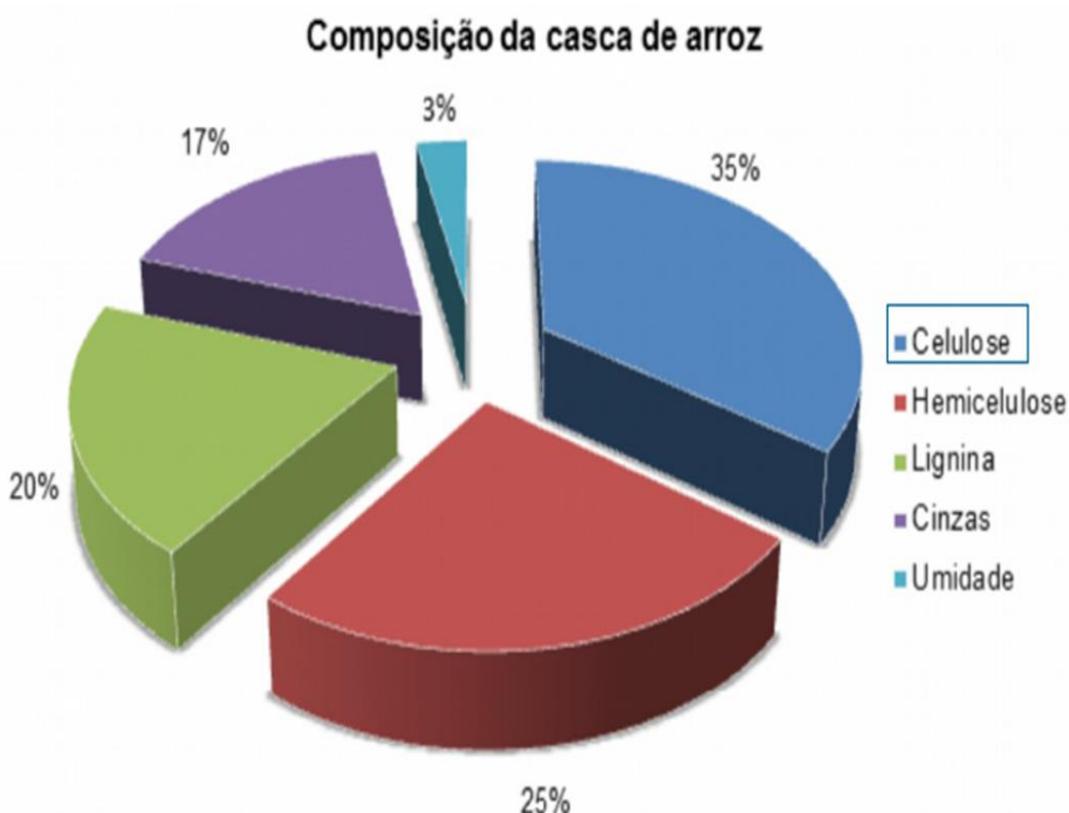


Figura 6 – Componentes orgânicos da casca de arroz (RAZAVI et al., 2006).

3.3.1.1.1 Celulose

A celulose é um biopolímero que tem aumentado a sua competitividade em vários tipos de setores, tais como produção de papel, etanol, revestimentos, aditivos em materiais de construção, produtos farmacêuticos, entre outros, tudo isso por possuir demandas econômicas e ambientais (SANTOS et al., 2017).

Caracteriza-se por ser o polímero natural existente mais abundante da terra, é o componente essencial da parede celular vegetal, e por ser um

recurso natural renovável, ela tem uma grande importância, pois pode vir a substituir os materiais derivados do petróleo (SIRO; PLACKETT, 2010).

A celulose apresenta uma estrutura linear fibrosa que possui como unidade de repetição a celobiose. Este mero é formado por duas unidades de glicose ($C_6H_{10}O_5$), conectadas através de ligações químicas envolvendo átomos de oxigênio (ligações do tipo β -1,4 glicosídica), conforme mostrado na Figura 7 (KERI et al., 2015).

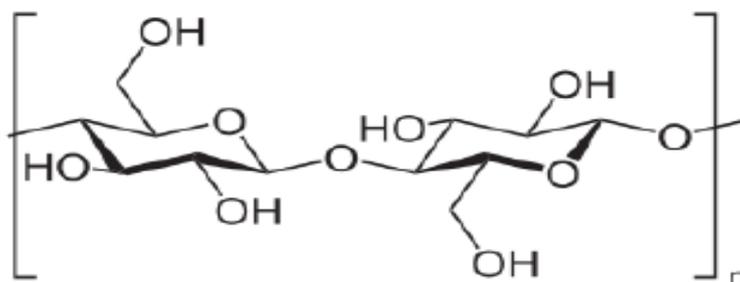


Figura 7 – Representação esquemática da molécula celobiose (KERI et al., 2015).

Cada mero apresenta 6 hidroxilas, o que possibilita a realização de ligações de hidrogênio intra e intermolecular na celulose, o que proporciona resistência e impermeabilização (insolubilidade). O tamanho de uma cadeia polimérica de celulose varia conforme o tratamento realizado na sua extração e através da origem de sua matéria prima (ROSA et al., 2012).

No estado sólido, a celulose pode apresentar pelo menos quatro formas polimórficas, sendo as mais comuns a celulose I e a II. A celulose nativa é totalmente constituída por celulose I, que por meio de tratamentos físicos e químicos pode ser transformada em outros tipos de celulose. Já a celulose II é obtida quando submetida a um tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) em solução (MELO, 2007).

A celulose nativa ou celulose tipo I apresenta duas subdivisões, denominadas celulose I_α e I_β , sendo que suas proporções dependem da sua origem (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

Nas celuloses I_α e I_β as cadeias exibem configurações paralelas, no entanto, diferem no modelo de ligações de hidrogênio, contribuindo para

diferenças na estrutura cristalina. A celulose I α possui uma célula unitária triclínica contendo apenas uma cadeia por célula (parâmetros de rede, relações axiais: $a = 6,717 \text{ \AA}$, $b = 5,962 \text{ \AA}$, $c = 10,400 \text{ \AA}$ e ângulos entre os eixos: $\alpha = 118,08^\circ$, $\beta = 114,80^\circ$, e $\gamma = 80,37^\circ$), enquanto que I β apresenta uma célula unitária monoclínica contendo duas cadeias de celulose por célula (parâmetros de rede, relações axiais: $a = 7,784 \text{ \AA}$, $b = 8,201 \text{ \AA}$, $c = 10,38 \text{ \AA}$ e ângulos entre os eixos: $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 96,5^\circ$), conforme apresentado na Figura 8 (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

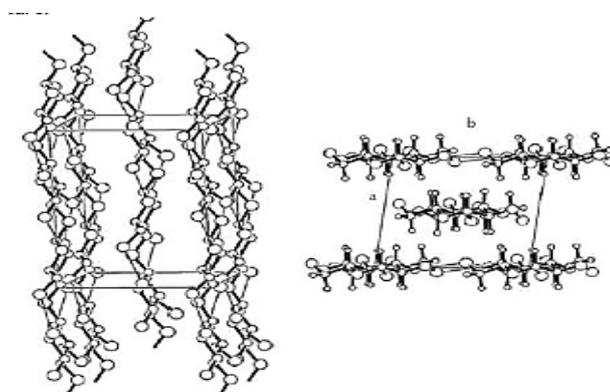


Figura 8 – Estrutura cristalina da celulose I β . (a) vista oblíqua e (b) vista ao longo da relação axial c .(HABIBI, LUCIA; ROJAS, 2010).

Geralmente, as propriedades da celulose depende do grau de polimerização (GP), ou seja, o número de unidades de glicose que constituem a molécula do homopolímero, sendo o GP da celulose de aproximadamente 20 000 unidades de glicose (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; KAITH et al., 2011).

3.4 Revisão de Literatura

A celulose é um dos polímeros naturais mais abundantes, renováveis e biodegradáveis existente em madeira, bambu, algodão, cânhamo, palha, bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e outras plantas. Recentemente, a ênfase em materiais sustentáveis e ecológicos mostrou ser uma nova

tendência de incorporação de fibras naturais de celulose em compósitos poliméricos (WANG et al., 2015).

Devido às suas características únicas, os materiais de celulose são considerados eficientes para substituir os polímeros convencionais em algumas aplicações. As fibras de celulose atraíram um grande interesse devido ao seu tamanho, facilidade de preparação, baixo custo, boas propriedades de superfície, e sua utilização em compósitos podem resultar em compósitos com melhores propriedades mecânicas e térmicas (WANG et al., 2015).

Por estes motivos, o uso de celulose obtida a partir da CA como reforço em compósitos aumentou gradualmente, porque isso resolve o problema do descarte inadequado deste resíduo agrícola e promove a produção de compósitos com melhores propriedades (ZHAO, 2013). A seguir são apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura que utilizam este resíduo como reforço em compósitos com matriz polimérica.

Johar; Ahmad e Dufresne (2012) buscaram a obtenção de materiais mais sustentáveis por meio da extração da celulose e nanocelulose a partir da casca de arroz. As fibras de celulose foram obtidas mediante um tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH) e tratamentos de branqueamento. Os nanocristais foram extraídos destas fibras utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) para o tratamento de hidrólise. A caracterização da composição química, morfológica, análises de FTIR e os resultados de DRX, confirmaram a remoção de materiais não celulósicos. Os tratamentos químicos induziram a um aumento da quantidade de celulose e do índice de cristalinidade. Os autores verificaram que as fibras de celulose apresentam maior estabilidade térmica quando comparadas aos nanocristais de celulose.

Já no trabalho proposto por Rosa et al. (2011) também se buscou obter a celulose a partir CA, mas neste trabalho, os autores se preocuparam em obter a celulose por meio de um processo ambientalmente amigável. O processo começa com a remoção de pectina, ceras e outros extrativos da casca de arroz, seguido de um tratamento alcalino para a remoção de hemicelulose e lignina, e um processo de branqueamento de dois passos com

peróxido de hidrogênio/tetra-acetil-etileno-diamina (TAED), seguida de uma mistura de ácidos acético e nítrico, para uma posterior deslignificação da celulose. As técnicas de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria de varredura diferencial modulada (MDSC) e difração de raios-X (DRX), mostraram que o processo geral é adequado para obter celulose com alta pureza e cristalinidade. Esta celulose foi submetida a hidrólise utilizando ácido sulfúrico, o material resultante foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por microscopia de força atômica (MFA), os resultados mostraram uma morfologia típica de haste alongado para a celulose após a hidrólise.

Pöllänen; Suvanto e Pakkanen (2012) estudaram o efeito da adição de diferentes teores de celulose (5,10, 20 e 40% em massa) nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas do polietileno de alta densidade (PEAD). Os compósitos foram preparados pelo processo de mistura no estado fundido, utilizando o polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA) como compatibilizante. As imagens de MEV dos compósitos revelaram que o PE-g-MA melhorou a adesão entre a fase reforço de celulose e a matriz de PEAD. Verificou-se que a celulose proporcionou uma maior estabilidade térmica do PEAD. O módulo de Young e a resistência à tração do PEAD aumentaram e o alongamento na ruptura diminuiu com o aumento do teor de carga. O aumento da adesão matriz/reforço proporcionado pelo PE-g-MA melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos, especialmente a resistência à tração e módulo de Young.

Oliveira et al. (2016) analisaram a composição química, morfologia, grupos funcionais, cristalinidade e propriedades térmicas de celulose obtida a partir de fibras comerciais, da casca de arroz e casca de aveia, das quais foram utilizadas para produzir hidrogéis com poli (álcoolvinílico) (PVA). As fibras apresentaram diferentes propriedades estruturais, cristalinas e térmicas devido à origem da celulose obtida. No entanto, a celulose comercial não formou hidrogel, pois não houve nenhum processo de reticulação com o

PVA. Esse comportamento pode ser relacionado a baixa cristalinidade relativa e à morfologia da fibra (fibra de longo comprimento) da celulose comercial em comparação com a celulose das cascas de arroz e de aveia; que promoveu uma baixa interação entre os polímeros (celulose comercial e PVA). Deste modo, os hidrogéis foram produzidos apenas usando a celulose da casca de arroz e da casca de aveia. O hidrogel preparado utilizando celulose da casca de arroz apresentou uma estrutura com poros mais homogêneos quando comparado com o hidrogel preparado utilizando celulose da casca de aveia. Os hidrogéis demonstraram uma elevada opacidade e diferentes capacidades de absorção de água, dependendo da temperatura. Estes resultados mostram que o uso de resíduos agroindustriais é bastante atraente porque, além da reutilização destes resíduos, também podem ser utilizados para aplicações em biomateriais, especialmente na preparação de hidrogéis.

Kalita et al (2015) investigaram o processo de extração de duas cascas de arroz endêmicas, e com a utilização de uma abordagem hidrotermal seguida de tratamentos ácido-alcálico e ruptura mecânica foram obtidas nanofibras de celulose. As nanofibras de celulose (CNFs) isoladas demonstraram alta cristalinidade, pureza e estabilidade térmica. Os resultados obtidos a partir da análise de FTIR revelam a redução de grupos não-celulósicos. Os perfis de TGA e DTG mostraram boa termoestabilidade das CNFs. As CNFs também mostraram um pico de fotoluminescência proeminente a 404 nm com um elevado rendimento (~58%). Este é o primeiro trabalho sobre a propriedade de fluorescência nativa da nanocelulose obtida a partir de cascas de arroz na ausência de qualquer molécula de fluorescência conjugada/corante. Os CNFs demonstraram ainda uma hemocompatibilidade apreciável no teste de hemólise, exibindo seu potencial para aplicações biomédicas.

Das; Ali e Hazarika (2014) estudaram o processo de síntese do acetato de celulose a partir da casca de arroz. A celulose foi isolada da CA utilizando um método padrão de pré-tratamento alcalino e soluções com a presença de ácido para a remoção de lignina e hemicelulose. Depois disso, a celulose foi tratada com peróxido de hidrogênio para a realização da etapa de

branqueamento. O grau de substituição, grupo funcional e estrutura química do acetato de celulose foram analisados por FTIR, RMN, DRX com resultados de rendimento 66% na presença de anidrido acético e iodo como catalisador em condições ambientalmente corretas e isentas de solventes. Além disso, a estabilidade térmica foi avaliada por análises de TGA e DSC. Os resultados mostraram que o grau geral de substituição aumentou à medida que a quantidade de iodo aumentou e o acetato de celulose é termicamente mais estável do que a celulose nativa. Deste modo, a utilização do acetato de celulose irá proporcionar um destino adequado para o aproveitamento deste resíduo e também como possível aplicação no setor industrial.

Portanto, a partir dos estudos apresentados, foi possível observar que o uso da celulose em diferentes tipos de matrizes termoplásticas pode contribuir para uma melhoria das propriedades térmicas e mecânicas destes materiais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

O polímero utilizado neste trabalho foi o PEAD, conhecido comercialmente como resina GM9450F, fornecido pela Petroquímica Braskem S/A localizada na cidade de Triunfo/RS. Este polímero é produzido com tecnologia bimodal e para o segmento de extrusão de filme de alta massa molar. Caracteriza-se por apresentar características de alta tenacidade e excelente resistência ao impacto. Suas principais características estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais propriedades do PEAD (BRASKEM, 2017).

PROPRIEDADES	NORMA	VALOR
Índice de fluidez (190°C/5Kg)	ASTM 1238	0,33 g/10 min
Índice de fluidez (190/21,6)	ASTM 1238	9,3 g/10 min
Densidade	ASTM D 792	0,952 g/cm ³
Tensão na ruptura (DM/DT)	ASTM D 882	40/50 Mpa
Alongamento na ruptura (DM/DT)	ASTM D 882	40/30 Mpa
Resistência ao impacto por queda de dardo	ASTM D 1709	210 g/F 50
Resistência ao rasgo (DM/DT)	ASTM 1922	6/60 g/F
Resistência à perfuração	Método Braskem	80 J/m

4.1.2 Casca de Arroz (CA)

A CA utilizada neste trabalho foi doada pela empresa Cerealista Polisul, localizada na cidade de Pelotas/RS. A casca foi utilizada na forma de um pó fino e caracterizada durante o desenvolvimento deste trabalho.

4.2 Método Utilizado para a Obtenção da Celulose a partir da Casca de Arroz

Para a obtenção da celulose a partir da casca de arroz utilizou-se a metodologia descrita a seguir.

4.2.1 Primeiro Tratamento Químico

Para a remoção da hemicelulose e lignina da casca de arroz moída foi realizado um tratamento alcalino utilizando uma solução de ácido acético e ácido nítrico. A reação foi realizada em um balão de fundo redondo com agitação mecânica em temperatura de refluxo ($\sim 80^{\circ}\text{C}$), durante 4 horas. No término da reação, o material sólido foi filtrado e lavado repetidas vezes com água destilada até atingir um pH neutro.

4.2.2 Segundo Tratamento Químico (Branqueamento)

Após tratamento alcalino, o processo de branqueamento foi realizado com adição da casca em uma solução de hipoclorito de sódio por 24 horas. A mistura foi deixada arrefecer e foi filtrada usando excesso de água destilada, até a neutralização do pH. Em seguida, a celulose foi seca em estufa por 24 horas a 60°C .

4.3 Caracterização Química

A caracterização química da celulose obtida a partir da casca de arroz foi realizada seguindo as normas estabelecidas pela TAPPI T 258, T 204, T

222, T 257, T 204, com o objetivo de avaliar o teor de umidade, extrativos solúveis, lignina insolúvel, holocelulose e celulose, respectivamente. É importante salientar que todos os ensaios foram realizados em triplicata para uma comparação estatística. Na Figura 9 é apresentado o equipamento de Extração Soxhlet utilizado neste trabalho para caracterização da celulose por meio das normas TAPPI.



Figura 9 – Equipamento de Extração Soxhlet utilizado para caracterização da celulose por meio das normas TAPPI. (Caracterização realizada no Laboratório de Química da Madeira da Universidade Federal de Pelotas).

4.4 Preparação dos Compósitos PEAD/Celulose

4.4.1 Processamento dos Compósitos Poliméricos por Extrusão

Para a obtenção dos compósitos foi utilizada uma extrusora de rosca simples CIOLA, modelo MEP-18, com diâmetro de rosca de 18mm, L/D 22, instalada no Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) da Universidade Federal do Rio Grande do SUL (UFRGS). Esta extrusora possui duas zonas de

aquecimento e controle de temperatura na matriz. Foi utilizado o seguinte perfil de temperatura: zona 1 (180°C) e zona 2 (190°C) e a temperatura da matriz a 190° C. Os materiais compósitos foram obtidos com 5, 10 e 15% em massa de celulose.

4.4.2 Conformação dos Corpos de Prova

As composições obtidas do processo de extrusão foram conformadas através de moldagem por compressão, a 200°C, utilizando uma prensa hidráulica modelo MA098/A, da Marconi Equipamentos para Laboratórios. Foi utilizado um ciclo de pré-aquecimento (2 minutos) / prensagem (3 toneladas por 2 minutos) / alívio / prensagem (5 toneladas por 2 minutos), com posterior resfriamento forçado em água a temperatura ambiente, obtendo-se placas com comprimento de 10 mm, largura de 10 mm e espessura de 3,2 mm. A partir das placas obtidas foram estampados corpos de prova para os ensaios de tração e impacto. A Figura 10 apresenta as placas estampadas dos compósitos estudados.

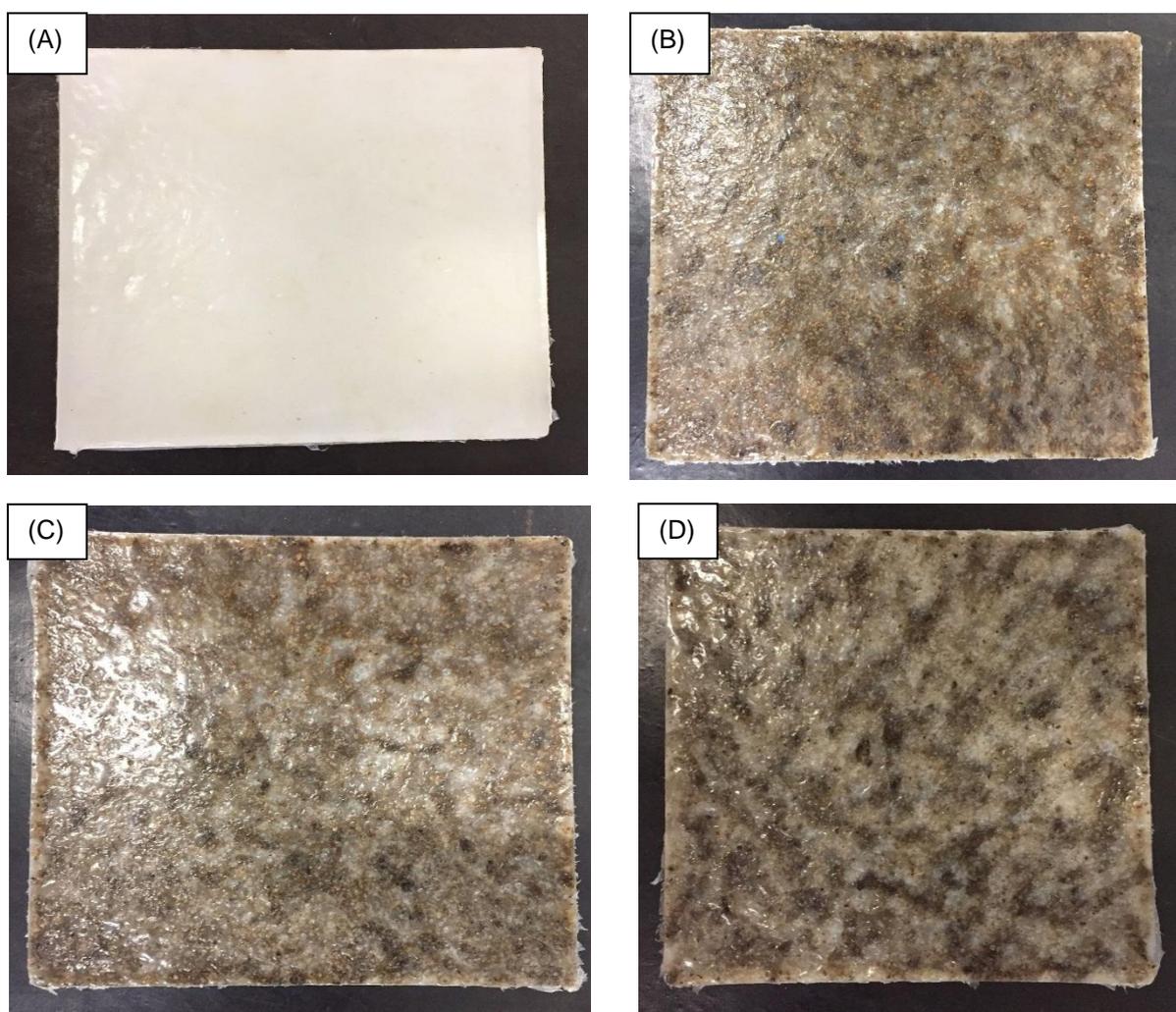


Figura 10 – Placas estampadas obtidas após o processo de moldagem por compressão: (A) PEAD puro, (B) PEAD + 5% celulose, (C) PEAD + 10% celulose, (D) PEAD + 15% celulose.

4.5 Caracterização da Casca de Arroz e da Celulose

4.5.1 Caracterização Química

A caracterização química foi realizada segundo as normas TAPPI (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*) para a determinação do teor de umidade, extrativos, lignina, hemicelulose e celulose.

4.5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica consiste em identificar os diversos grupos químicos presentes tanto na casca de arroz como também na celulose obtida. Para a realização desta análise foi utilizado um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000. Cada espectro obtido, entre 400 e 4000 cm^{-1} , corresponde à média de 10 varreduras, a uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.5.3 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) permite identificar a estrutura cristalina do material, bem como o seu grau de cristalinidade. As análises de DRX foram realizadas utilizando-se um difratômetro D8 Advance Bruker, com comprimento de onda ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), operando a 40 KV e 40 mA. A varredura foi realizada na faixa de 2θ entre 10 e 50°, a uma taxa de 1°/min. Com os difratogramas obtidos foi possível determinar o índice de cristalinidade da celulose de acordo com a Equação 1, segundo a metodologia proposta por Segal et al. (1959):

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} * 100\% \text{ Eq. (1)}$$

onde: Onde I_{002} é o valor de intensidade do pico próximo a $2\theta = 22^\circ$, o que representa a cristalinidade do material enquanto I_{am} é a intensidade do halo de difração que representa o material amorfo em $2\theta \sim 18^\circ$ (SEGAL et al., 1959).

4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A visualização da microestrutura da casca de arroz in natura, após primeiro tratamento químico e segundo tratamento químico (branqueamento), foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento Jeol JS-M6610VL (com detector de elétrons secundários). As imagens foram capturadas com ampliações de 50x, 200x e 2000x.

4.6 Caracterização dos Compósitos PEAD/Celulose

4.6.1 Caracterização Térmica

A caracterização térmica das amostras foi realizada através das técnicas de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4.6.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica tem como objetivo avaliar a estabilidade térmica do material estudado. Para esta análise foi utilizado um equipamento da Netzsch, modelo Iris TG 209 F1, a uma taxa de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 700°C, com nitrogênio como gás de arraste com fluxo de 50 ml/min. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros (TecPBio) da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP).

4.6.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada para a investigação da temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), e grau de cristalinidade dos materiais estudados. Foi utilizado um equipamento da TA Instruments, modelo Q-1000, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min. As amostras foram inicialmente aquecidas da temperatura ambiente até 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 3 minutos. Logo após, foram resfriadas até 30 °C a uma taxa de 10°C/min para a determinação da temperatura de cristalização (T_c) e novamente foram aquecidas até 200 °C a uma taxa de 10 °C/min. Foram analisadas por DSC as amostras obtidas após o processo de extrusão e também após processo de moldagem por compressão. Para a realização das análises das amostras obtidas após processamento na

extrusora, foram utilizados os termogramas do segundo aquecimento por não possuírem influência da história térmica. Já para as amostras obtidas após processo de moldagem por compressão foram utilizados os resultados do primeiro aquecimento para análise dos resultados. Os ensaios foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar).

Através da Equação 2 foi determinado o grau de cristalinidade (X_c) dos materiais estudados (CANEVAROLO, 2006):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0(1-\phi)} * 100\% \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde ΔH_m é a entalpia de fusão obtida experimentalmente, ΔH_0 a entalpia de fusão do PEAD hipoteticamente 100% cristalino (293 J/g) e ϕ é a fração em massa do reforço (CANEVAROLO, 2006).

4.6.2 Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica foi realizada através de ensaios de tração uniaxial e resistência ao impacto Izod. Os corpos de prova foram confeccionados de acordo com as dimensões descritas pelas normas da *American Society for Testing Materials* (ASTM).

4.6.2.1 Ensaio de Resistência Mecânica sob Tração Uniaxial

Os testes de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D-638 na máquina de testes universal, modelo INSTRON E3000, com uma célula de carga de 5000 N e distância entre as garras de 115 mm com velocidade de deslocamento de 5 mm min⁻¹. As larguras e espessuras dos corpos de prova foram medidas através de paquímetro (Mitutoyo, ± 0,001 mm). Foram ensaiados cinco corpos de prova por amostra. Os ensaios foram realizados no laboratório da graduação do curso de Engenharia de Materiais da UFPel.

4.6.2.2 Ensaio de Resistência ao Impacto Tipo Izod

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados em um equipamento Ceast, modelo RESIL 25. Os corpos de prova obtidos por moldagem por compressão foram entalhados em uma máquina de entalhe marca CEAST, com profundidade de $2,54 \pm 0,1$ mm, com velocidade mínima de entalhe, conforme a norma ASTM D256, verificando-se a profundidade do entalhe em um micrômetro apropriado. Foram preparados seis corpos de prova para cada amostra estudada. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados no laboratório de polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar).

4.6.3 Caracterização Estrutural

4.6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV foi utilizado para avaliar a dispersão da celulose na matriz polimérica. Foram obtidas micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Jeol, JSM-6610LV com EDS) dos corpos de prova de resistência ao impacto izod fraturados. Depositou-se uma fina camada de ouro sobre o material com metalizador (Bal-Tec, Mult Coating System MED020). As análises de MEV dos compósitos foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul da Universidade Federal de Rio Grande (CEME-Sul).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da Casca de Arroz e da Celulose

5.1.1 Caracterização Química

A evolução da coloração das fibras de casca de arroz em cada fase de tratamento é mostrada na Figura 11. A cor da casca de arroz in natura é castanha (Figura 11(a)) e sofre uma mudança para marrom-laranja após o primeiro tratamento químico (Figura 11(b)). Após o segundo tratamento (branqueamento), o material aparece completamente branco. Essas alterações de cor estão diretamente associados à remoção de materiais não celulósicos (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012). A cor branca observada no produto final foi uma indicação de uma alta pureza do material celulósico; entretanto, é necessária uma análise mais aprofundada, como composição química, morfologia, cristalinidade e grupos funcionais para sua caracterização (HALAL et al., 2015).

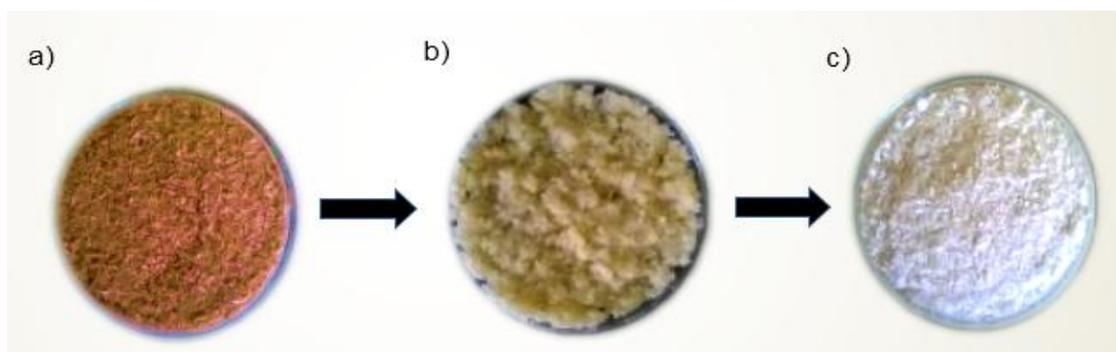


Figura 11 - Etapas do processo de obtenção da celulose a partir da casca de arroz. (a) casca de arroz in natura, (b) primeiro tratamento químico e (c) segundo tratamento químico (branqueamento).

Além disso, podemos considerar vários aspectos que influenciam na composição química de um material, como por exemplo: diferenças genéticas, diferenças na cultura (de plantio, tipo de adubação) e fatores ambientais

(temperatura, água, clima) (KUMAR; UPADHYAYA e NEGI, 2010). Na Tabela 5 está estimado os valores encontrados para os principais componentes celulósicos obtidos após os tratamentos químicos utilizados, segundo as normas TAPPI.

Tabela 5: Composição química da celulose obtida por meio da determinação das normas TAPPI.

Amostras	Umidade (%)	Extrativos (%)	Lignina (%)	Hemicelulose (%)	Celulose (%)
Celulose	0,67	1,84	9,16	35,04	61,62

De acordo com a Tabela 5, observa-se que após tratamentos químicos, a composição química da celulose demonstrou um bom teor de celulose e menores teores de lignina, indicando que o tratamento utilizado para a purificação da celulose foi parcialmente eficaz.

5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR tem sido muito utilizada na pesquisa envolvendo materiais celulósicos, pois se trata de um método simples de obter informações diretas sobre as modificações que ocorrem após sucessivos tratamentos químicos. A Figura 12 apresenta os espectros da casca de arroz natural, assim como da celulose obtida após primeiro tratamento químico e segundo tratamento (branqueamento).

Os espectros apresentaram bandas características dos principais componentes funcionais de fibras lignocelulósicas (celulose, hemicelulose e lignina) e que estes componentes apresentam em sua estrutura o grupo funcional hidroxila (OLIVEIRA, 2017).

Uma característica importante mostrada nos espectros de FTIR são que todos apresentaram duas regiões principais de absorvância. O primeiro em altos números de onda corresponde ao intervalo $2700\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ e o segundo

em menores números de onda, na faixa de 800 a 1800 cm^{-1} , aproximadamente. (ROSA, 2012).

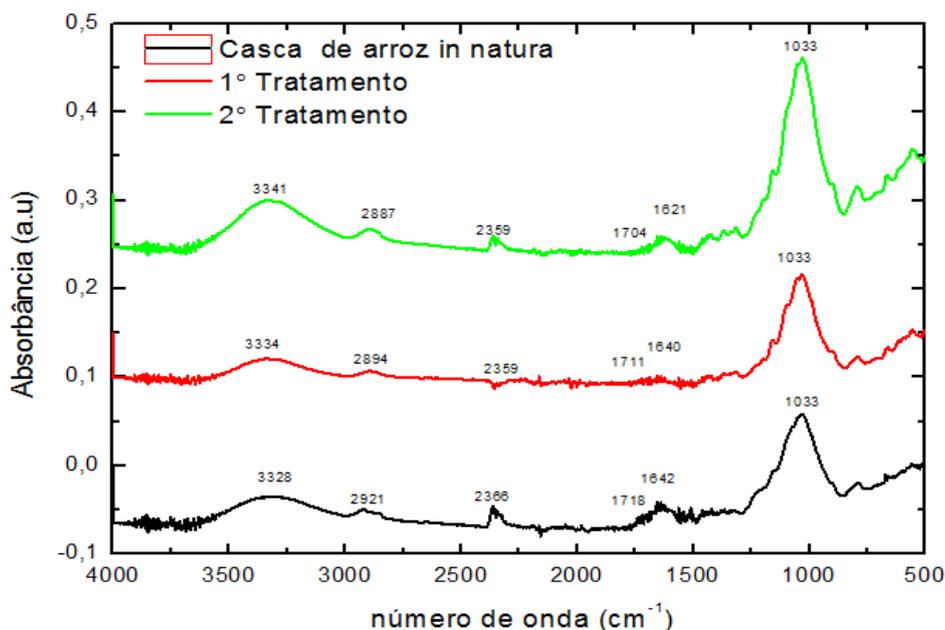


Figura 12 – Espectros de FTIR após sucessivos tratamentos químicos.

Deste modo, todos os espectros das amostras analisadas mostraram um pico largo na região entre 3500-3000 cm^{-1} , confirmando a presença do grupo da hidroxila (O-H). No caso da celulose tratada, a área das bandas nesta faixa aumentam consideravelmente indicando a presença de um número maior de grupos O – H (RONG et al., 2001). Além disso, os espectros apresentam características típicas da presença de lignina e celulose na estrutura molecular da fibra (JONOOBI et al., 2009). O pico na região 2921 cm^{-1} em ambos espectros é devido à presença de estiramento C-H, evidenciando a presença de carboidratos (ADEL et al., 2010).

As bandas na faixa de 1700-1730 cm^{-1} são atribuídas à vibração do grupo carbonila. Os grupos carbonila, estiramento da ligação C=O, podem estar presentes no grupo acetil da hemicelulose ou ligação éster da lignina e ou hemicelulose. Nesta região foi observada uma redução do pico, conforme as sequências de tratamentos químicos, confirmando deste modo a remoção parcial da hemicelulose e lignina (JONOOBI et al., 2009). Uma pequena banda

foi observada na faixa de $1629 - 1621 \text{ cm}^{-1}$, é atribuída à água absorvida em fibras tratadas que indicam uma quantidade mais alta de água absorvida. De uma forma geral, os espectros de FTIR confirmaram que as fibras tratadas têm uma estrutura mais aberta e conduzem à sua maior molhabilidade quando a hemicelulose é dissolvida ou removida (RONG et al., 2001). A banda em 1170 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico da ligação C-O-C da celulose, hemicelulose e lignina (ROSA et al., 2010).

As bandas observadas em aproximadamente 1030 cm^{-1} em ambos espectros correspondem a ligações de estiramento C-O e vibrações de C-H da celulose, que refletem o aumento da intensidade dos espectros conforme o tratamento realizado, indicando uma maior exposição da celulose devido à remoção de constituintes não celulósicos (SILVÉRIO et al., 2013).

5.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X foi utilizada para investigar a estrutura cristalina das amostras. A celulose é de natureza cristalina devido a interações de ligações de hidrogênio e forças de van der Waals entre moléculas adjacentes contrárias à hemicelulose e à lignina, que possuem uma estrutura amorfa (PRADO; SPINACÉA, 2015).

Os difratogramas de raios-X das amostras obtidas estão apresentados na Figura 13, nos quais podemos observar a presença de três picos característicos de celulose tipo I em aproximadamente 16° , 22° e 34° correspondentes aos planos cristalinos (101), (002) e (040), respectivamente. (HALAL et al., 2015).

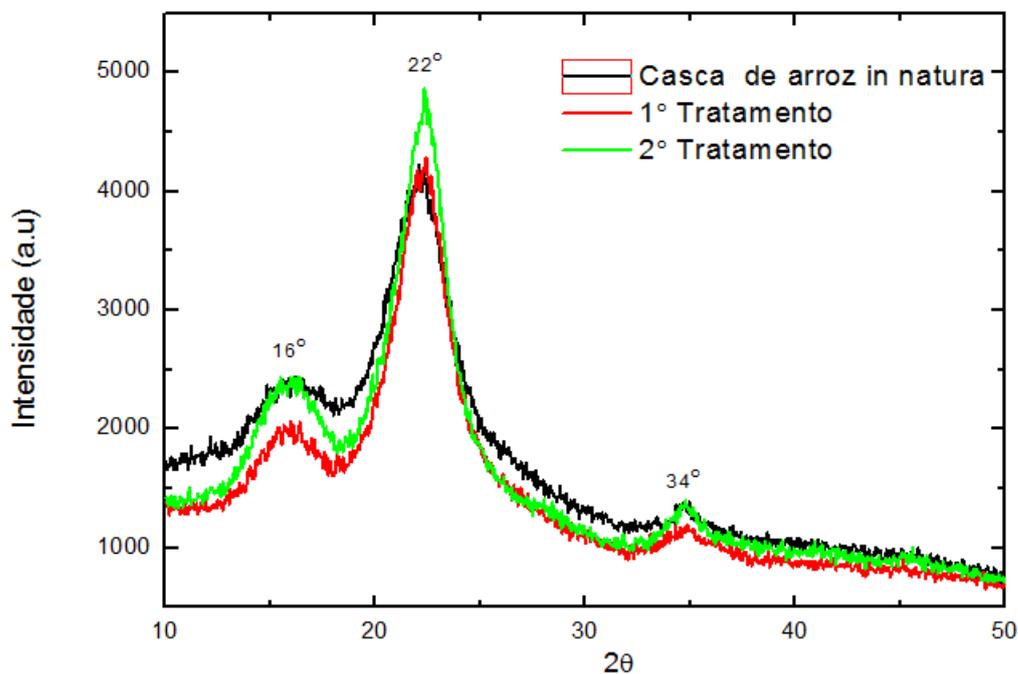


Figura 13 – Difratogramas de raios-X das amostras obtidas.

Na Tabela 6, estão apresentados os resultados para cristalinidade obtidos a partir do método proposto por Segal et al (1959). Pode-se notar o aumento da cristalinidade para a celulose (64,12%), que também exibiu um maior índice de cristalinidade quando comparado os resultados relatados por Johar, Ahmad e Dufresne (2012) onde encontraram valores próximos a 56,5% para a celulose obtida após o segundo tratamento químico (branqueamento), que pode estar relacionado à remoção parcial de materiais não celulósicos (BETTAIEBA et al., 2015).

Tabela 6 – Índice cristalinidade (% I_c) calculado através do método de Segal.

Amostras	Casca de Arroz in natura	Primeiro Tratamento	Segundo Tratamento
% Cr	47,80	58,65	64,12

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através das imagens obtidas por MEV foi possível investigar as alterações na estrutura da casca de arroz, bem como da celulose, após tratamentos químicos, conforme ilustrado na Figura 14.

A casca de arroz (A, B e C) apresentou uma estrutura mais compacta, com uma superfície externa irregular e grumos ou protuberâncias (OLIVEIRA et al., 2017) quando comparada com a celulose obtida após o processo de branqueamento (D, E e F), no qual as fibras branqueadas apresentaram uma estrutura individualizada e fibrosa, com um diâmetro médio de 5 μm . (JOHAR; AHAMAD; DUFRESNE, 2012).

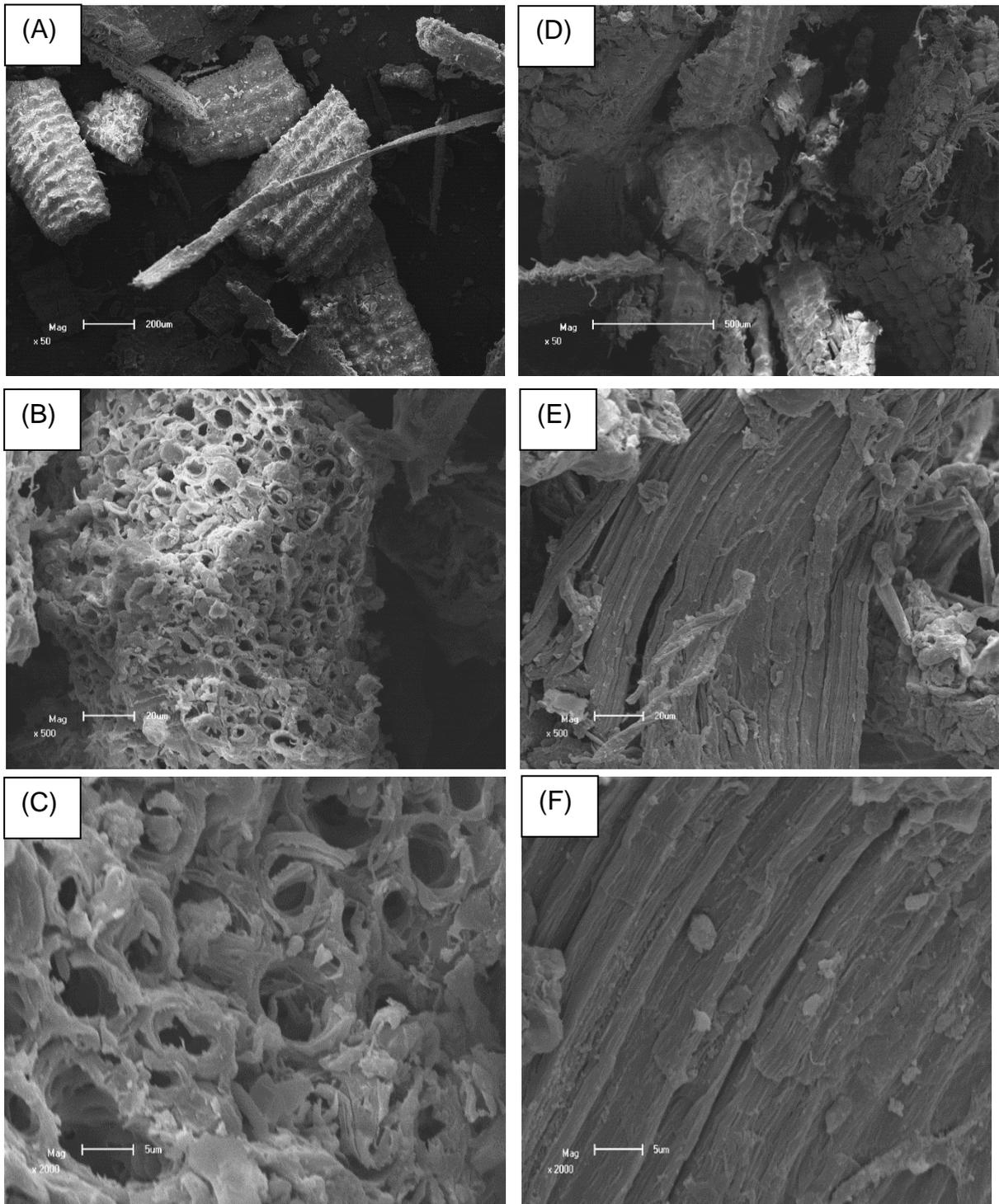


Figura 14 – Imagens obtidas por MEV da casca de arroz (A, B e C com aumentos de 50 x, 500xe 2000x respectivamente) e celulose (D, E e F com aumentos de 50x, 200x e 2000x respectivamente).

5.2 Caracterização Térmica dos Compósitos

5.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os termogramas de TGA da celulose e dos compósitos com 5, 10 e 15% de celulose são apresentados na Figura 15 e 16 é apresentado a derivada das curvas de perda de massa (DTG).

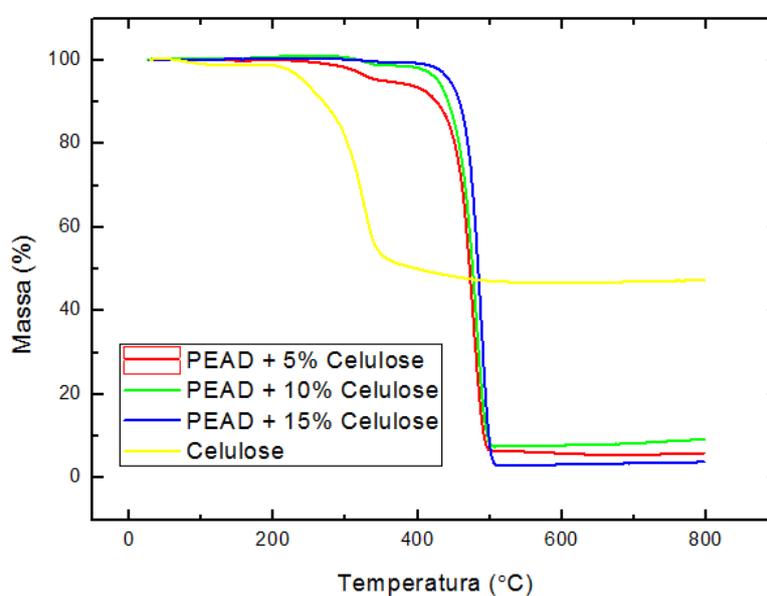


Figura 15 - Curvas de TGA da celulose e dos compósitos.

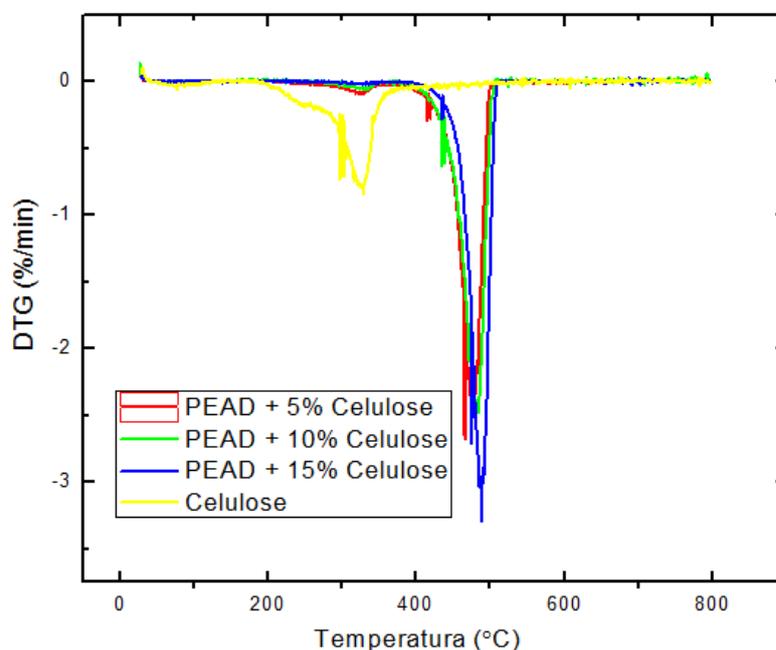


Figura 16 - Curvas de DTG da celulose e dos compósitos.

De acordo com a literatura, a decomposição térmica das fibras naturais ocorrem em diferentes temperaturas. A decomposição da hemicelulose inicia-se por volta de 220°C e continua até os 300°C, a celulose tem sua degradação iniciada perto dos 310°C até os 400°C, enquanto a lignina apresenta temperaturas de degradação entre 200°C até 700°C (ABRAHAM et al., 2011).

Com análise das curvas de TGA, é possível observar dois processos de decomposição da celulose. O primeiro processo refere-se a uma perda de massa inicial em torno de 100°C que foi devido à desidratação do material, que, mesmo tendo sido seco antes das análises, apresenta caráter hidrofílico, dificultando a total eliminação de água (ROSA et al., 2010). A segunda perda de massa ocorreu entre 200 e 350°C e foi atribuído à degradação da hemicelulose, pectina, lignina e celulose (POLETTTO et al., 2010).

Podemos notar também que há um pequeno aumento da estabilidade térmica do compósito com o aumento do teor de carga (ROSA, et al 2010). Os compósitos começaram a sua decomposição em aproximadamente 400°C, que foi maior em relação à celulose, demonstrando também uma maior estabilidade térmica. Este resultado está de acordo como reportado por Johar e Ahamad

(2012), onde o compósito praticamente não perdeu peso em 400°C; contudo, a partir de 450°C, a perda de peso foi rápida e acentuada, resultando em resíduos mínimos. O compósito começou a decompor-se em cerca de 434°C (indica a degradação de carbono saturado e não saturado de átomos de polietileno de alta densidade), que foi maior que a da celulose (OWI et al., 2016).

As temperaturas de início de degradação foram determinadas através da derivada da curva TG (DTG), demonstrada na Figura 16. Observa-se que não houve variação na temperatura de início de degradação entre os compósitos. Este resultado indica que a adição de celulose na matriz polimérica contribui para a obtenção de compósitos sem gerar perdas na estabilidade térmica. Pode-se também ressaltar que no DTG é observado apenas um evento de decomposição do polímero cujo pico de decomposição máxima ocorre em 489°C, pois o polietileno é um composto simples, formado por ligações C-C e C-H.

5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nas Figuras 17 e 18 encontram-se os termogramas de DSC do resfriamento e do segundo aquecimento, respectivamente, que foram utilizadas para caracterizar o PEAD e os compósitos com 5, 10 e 15% em massa de celulose. As amostras utilizadas nestas análises foram as obtidas após processo de extrusão. Os valores correspondentes a temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) estão demonstrados na Tabela 7.

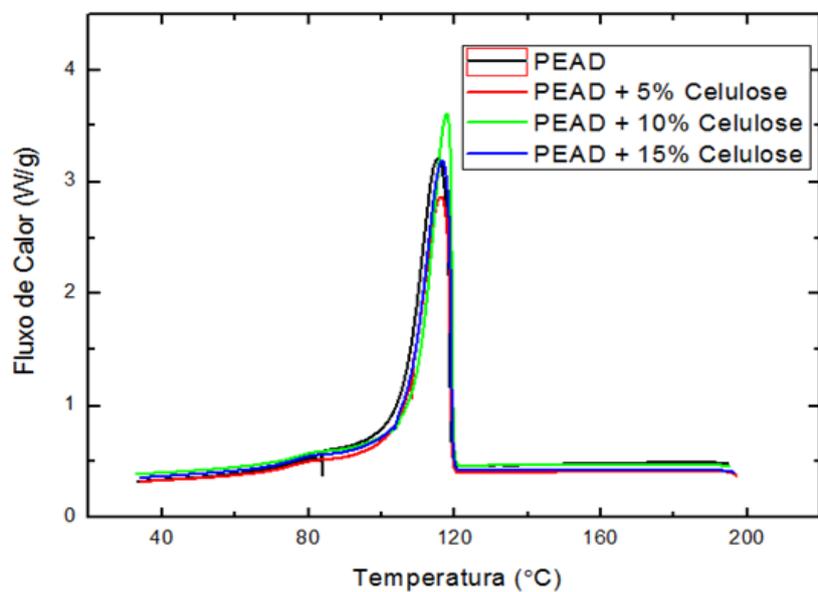


Figura 17 – Termogramas de DSC referente ao resfriamento do material estudado.

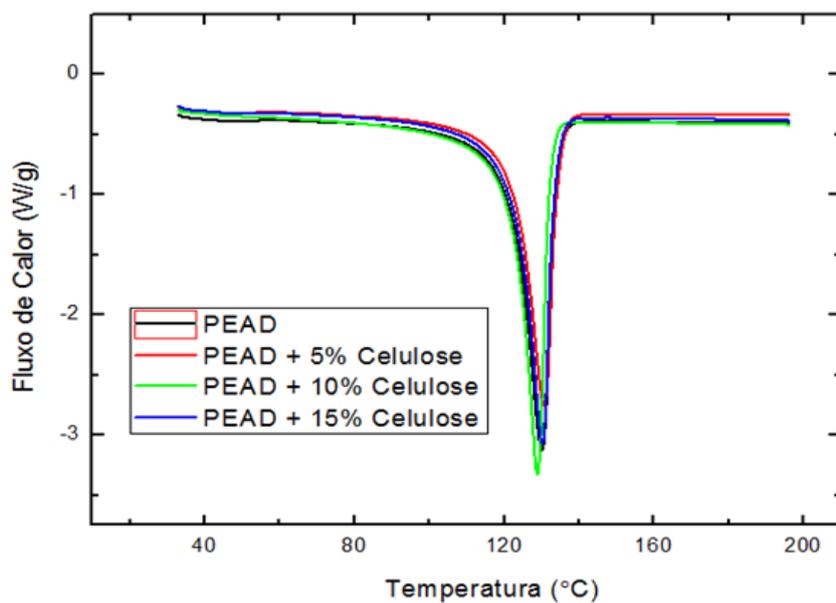


Figura 18 – Termograma de DSC referente ao segundo aquecimento do material estudado.

Tabela 7 - Valores de DSC de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m), entalpia de cristalização (ΔH_c), entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade ($\%X_c$).

Amostra	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PEAD	115,52	132,54	164,50	182,20	62,18
PEAD + 5% Celulose	116,82	132,61	99,04	134,20	45,80
PEAD + 10% Celulose	117,90	131,06	140,20	158,40	54,06
PEAD + 15% Celulose	116,63	132,01	138,60	160,60	54,81

Considerando a Tabela 7 é possível observar que os valores de temperaturas de fusão e de cristalização dos materiais compósitos foram similares aos valores obtidos para o PEAD (BORAN et al., 2016). Resultados semelhantes foram obtidos por Pasquini (2008), onde a temperatura de fusão cristalina pode ser influenciada pela presença da carga celulósica, contudo este efeito não foi observado nos materiais estudados.

Analisando as entalpias de fusão e cristalização, percebe-se um aumento dos valores de entalpia com o aumento do teor de celulose, porém com uma pequena redução para o compósito de 15% de celulose e quando comparado com o PEAD, observa-se uma diminuição bastante pronunciada em relação aos compósitos estudados.

Os valores de grau de cristalinidade para os compósitos foram calculados usando a cristalinidade do PEAD virgem (ΔH 100%) como parâmetro, 293 KJ/mol. O grau de cristalinidade encontrado neste trabalho (62,18%) está de acordo com o relatado na literatura, onde a faixa do grau de cristalinidade para o PEAD está na faixa de 62 e 82% (BECERRA, 2015).

Todos os compósitos apresentaram um grau de cristalinidade menor que o PEAD, que pode ser um indício de que as cargas utilizadas não atuaram como agentes nucleantes, que aumentariam a cristalinidade do compósito conforme relatado na literatura (GOMES; VISCONDE; PACHECO, 2013).

Segundo Gomes (2013), sabe-se que a presença de cargas ou impurezas em polímeros leva à cristalização, com formação de cristais em torno das fibras, resultante da adsorção de segmentos moleculares na superfície de partículas estranhas ao sistema, caracterizando um ponto de nucleação. Sendo assim, é possível afirmar que a celulose não atuou como agente nucleante, diminuindo, deste modo, o grau de cristalinidade do compósito.

5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos Compósitos obtidos após o Processo de Moldagem por Compressão

Os dados obtidos por meio da análise de DSC do PEAD puro e dos compósitos obtidos após o processo de moldagem por compressão, referente ao primeiro aquecimento, estão apresentados nas Figura 19 e 20 e Tabela 8. Os gráficos do primeiro aquecimento são apresentados nesta seção com o intuito de avaliar o efeito do processamento das placas estudadas no comportamento térmico das amostras e também correlacionar os resultados obtidos com os resultados de propriedades mecânicas.

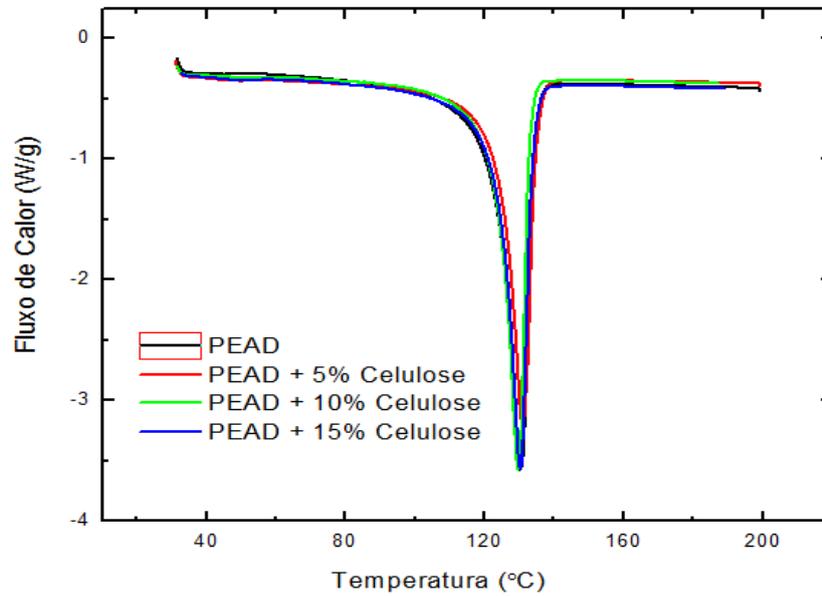


Figura 19 - Termograma de DSC do material estudado após o processo de moldagem referente ao primeiro aquecimento.

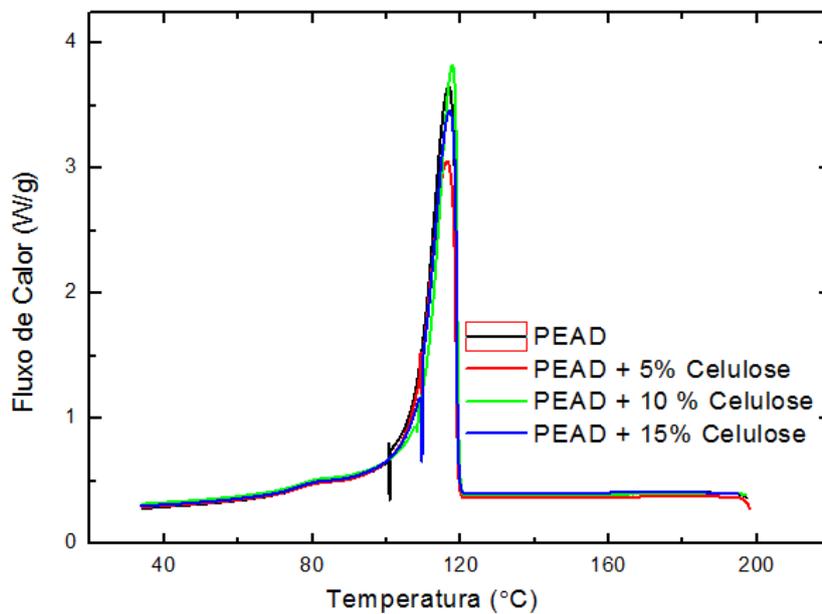


Figura 20 – Termograma de DSC do material estudado após o processo de moldagem referente ao resfriamento

Tabela 8 - Valores de DSC de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m), entalpia de cristalização (ΔH_c), entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade ($\%X_c$).

Amostra	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	$X_c(\%)$
PEAD	116,65	157,30	177,10	130,24	44,45
PEAD+5%Celulose	116,68	135,70	95,92	130,98	44,70
PEAD+10%Celulose	117,94	141,90	114,60	129,71	44,26
PEAD+15%Celulose	117,65	145,50	142,60	130,30	44,47

Conforme mostra a Tabela 8 as temperaturas de cristalização apresentaram um ligeiro aumento com a dição de carga em relação ao PEAD, no entanto, as temperaturas de fusão mostraram um decréscimo significativo quando comparado com a matriz, assim como é possível perceber quando relacionado com as entalpias de cristalização e fusão.

Analisando as entalpias de cristalização, observa-se uma redução com adição de celulose, já para as entalpias de fusão, pode-se notar que os resultados não mostraram uma diferença muito significativa para as amostras estudadas.

Os valores de grau de cristalinidade para os compósitos foram calculados usando a cristalinidade do PEAD virgem (ΔH 100%) como parâmetro, 293 KJ/mol. O grau de cristalinidade encontrado também não apresentou uma mudança muito significativa nos resultados.

5.3 Caracterização Mecânica

5.3.1 Ensaio de Resistência Mecânica sob Tração Uniaxial

A Figura 21 apresenta os resultados dos ensaios de resistência a tração utilizados para a determinação do módulo elástico do PEAD e dos compósitos com 5, 10 e 15% em massa de celulose.

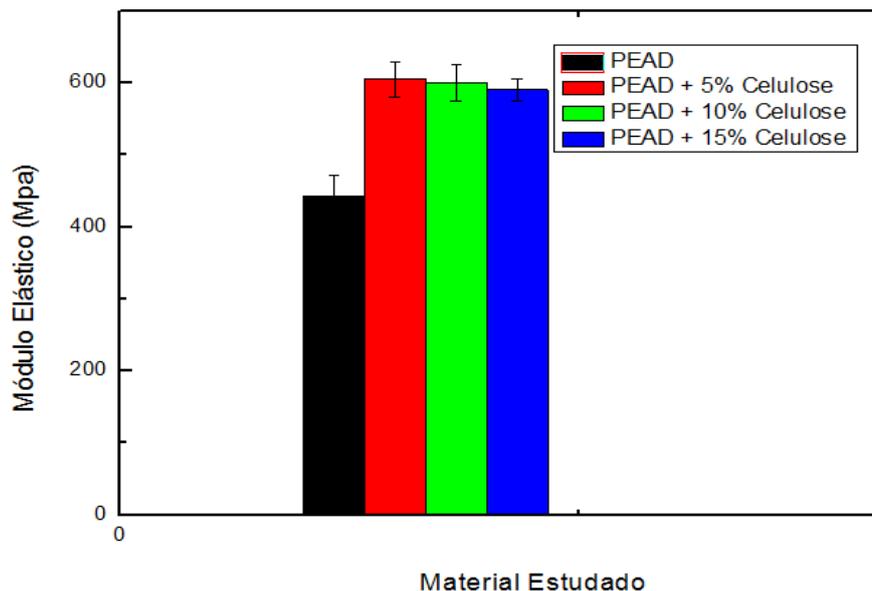


Figura 21 – Valores do módulo elástico obtidos através dos ensaios de resistência à tração.

Os resultados indicaram que o módulo de elasticidade dos compósitos apresentaram distintos comportamentos em relação as do PEAD, verifica-se que a presença de carga leva a um aumento no módulo, com menor influência no teor de carga.

O desempenho mecânico dos compósitos foram melhores em relação ao PEAD. Por outro lado, quando se analisa os resultados obtidos para os materiais compósitos preparados com diferentes teores de carga, verifica-se que os valores de módulo elástico apresentados por estes materiais foram semelhantes. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos por DSC das placas, onde os valores de cristalinidade encontrados para o materiais compósitos foram bem similares, indicando não haver aumento do grau de cristalinidade e consequentemente na rigidez destes materiais com o aumento do teor de carga.

Além disso, sabe-se que quando um compósito é reforçado com celulose, o módulo de tração do composto polimérico melhora consideravelmente (BORSOI et al., 2014). No entanto, as micro e nanopartículas de celulose devem apresentar uma boa dispersão na matriz

polimérica para obter aumentos notáveis nas propriedades mecânicas (BORAN et al., 2016).

É importante também ressaltar, que os dados de tensão na ruptura e deformação na ruptura não foram apresentados neste trabalho porque os corpos de prova não romperam durante o ensaio.

5.3.2 Ensaio de Resistência ao Impacto Tipo Izod

A Figura 22 apresenta os resultados de resistência ao impacto tipo Izod do PEAD e dos compósitos estudados. Observa-se que o PEAD apresentou uma média de resistência ao impacto de 178,65 J/m, superior aos compósitos com 5, 10 e 15% em massa de celulose, com valores de 172,99 J/m, 162,54 J/m e 126,36 J/m respectivamente. O polietileno de alta densidade tem uma alta resistência ao impacto, no entanto, quando reforçada com fibras vegetais esta resistência diminui (MORAIS; GADIOLI; PAOLI, 2016).

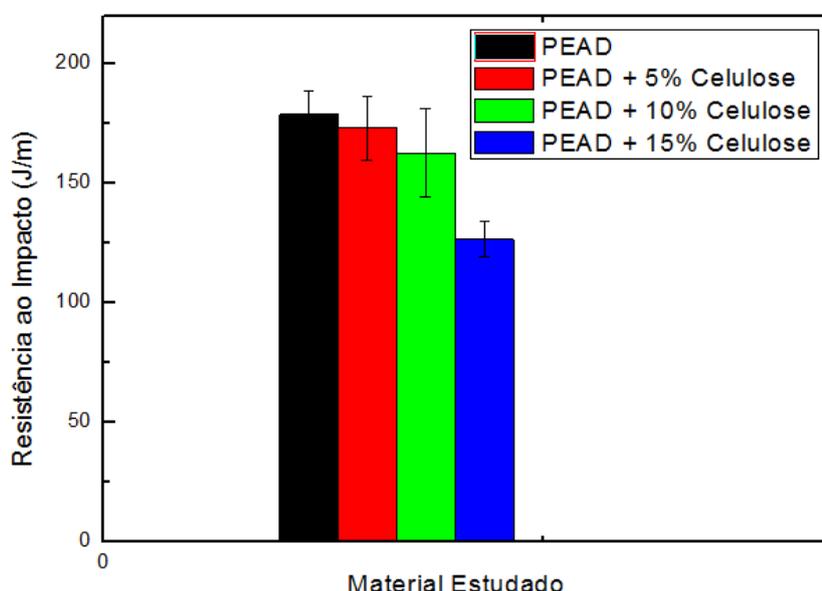


Figura 22 – Gráfico de resistência ao impacto tipo izod.

Analisando a Figura é possível observar que os compósitos com teores de 10 e 15% apresentaram um decréscimo maior em relação ao compósito com 5% de celulose, onde a energia absorvida foi menor, rompendo com mais

facilidade e também tornando-o um material com maior rigidez e, contribuindo para a diminuição de sua tenacidade. A introdução de reforços irá promover fracas regiões interfaciais e concentrações de estresse nas extremidades da fibra, diminuindo a resistência ao impacto. As fibras de celulose são frágeis, apresentando redução sobre a mobilidade da cadeia polimérica e, portanto, sua capacidade de absorver energia durante a propagação da fratura. As pobres ligações interfaciais entre reforço e matriz provocam a presença de micro vazios interfaciais, o que faz com que as micro trincas se propaguem facilmente no compósito corroborando para a redução da resistência ao impacto (POLETTI, M; ZATTERA, 2015).

A resistência ao impacto do compósito com 5% de celulose apresentou uma redução de 3,16%. Para o compósito com 10% de celulose houve uma redução de 9,01% e para o compósito com 15% de celulose a queda observada foi de 29,27%. Resultados semelhantes sobre a diminuição da resistência ao impacto com o aumento do teor de celulose, foram observados por Boran (2016), que relatou um aumento da sua fragilidade devido à grandes quantidades de celulose na matriz polimérica. A diminuição da resistência ao impacto da matriz polimérica também pode ser melhorada com o uso de modificadores de impacto, os quais melhoram a interface matriz/reforço.

Soleimani et al. (2008) estudaram a diminuição da energia de impacto do PP em função do teor de fibras de linho, especialmente em cargas de 30%; onde sua resistência foi ligeiramente compensada com a utilização do polipropileno grafitizado com anidrido maleico (MAPP) no processo de modificação da fibra.

5.4 Caracterização Estrutural

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 23 exibe as micrografias de MEV obtidas a partir da superfície de fratura das amostras, após a realização dos ensaios de resistência ao impacto Izod. A adesão interfacial e o grau de dispersão do reforço na matriz

polimérica são úteis para determinar as propriedades de qualquer material compósito (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005).

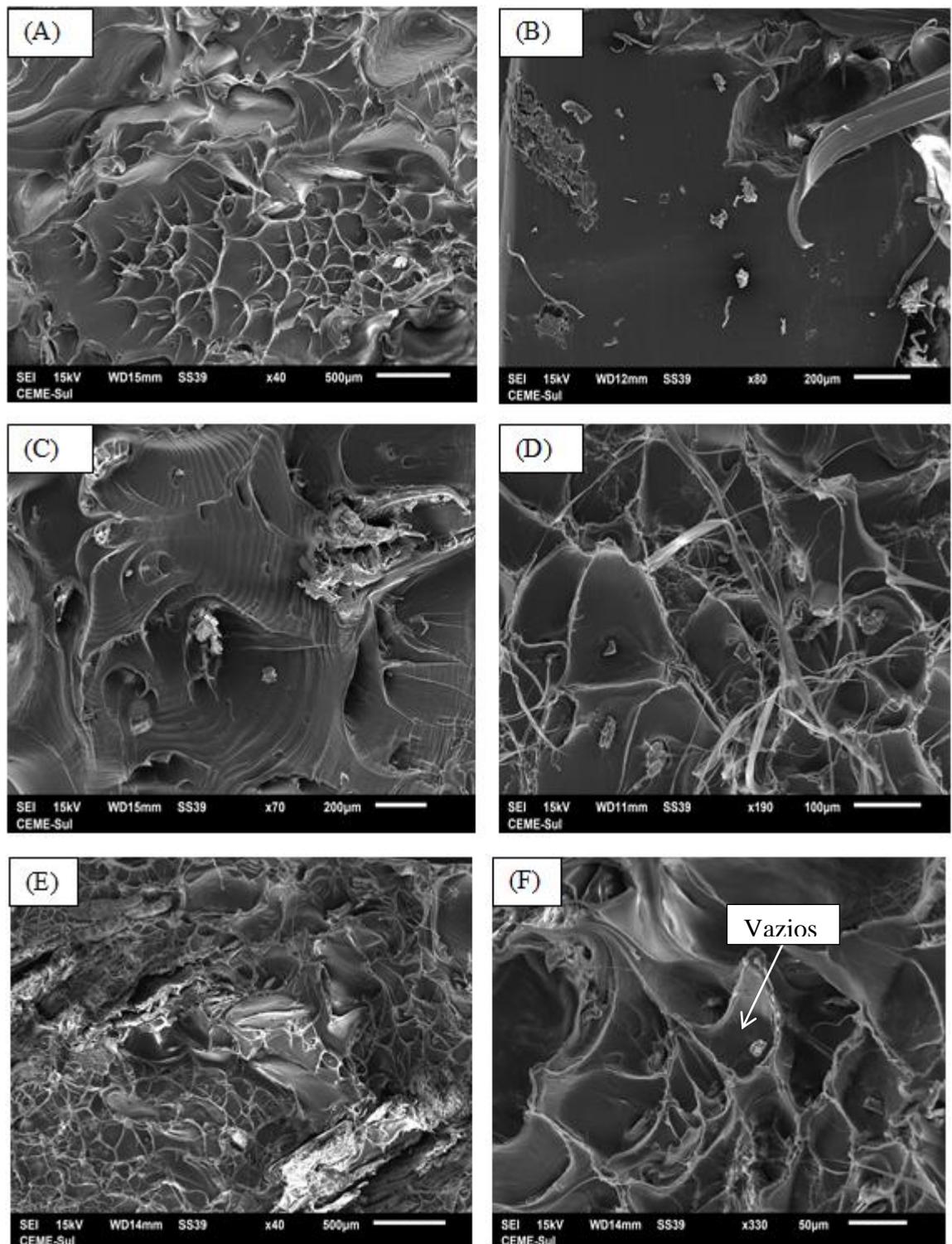


Figura 23 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos compósitos, (A-B) PEAD+5% Celulose, (C-D) PEAD+10% Celulose, (E-F) PEAD+15% Celulose.

Estas micrografias revelaram uma distribuição heterogênea de celulose na matriz PEAD, indicando a presença de aglomerados de diferentes tamanhos. Além disso, é possível observar claramente uma grande quantidade de vazios ou lacunas, indicando uma fraca adesão interfacial entre a matriz e o reforço (VALERO et al., 2015). É importante ressaltar que o aumento da quantidade de vazios está diretamente relacionado com a adição de celulose à matriz polimérica, o que corrobora com os resultados obtidos dos ensaios mecânicos.

O compósito PEAD+5% de celulose mostrou uma melhor adesão entre matriz-reforço. No entanto, os demais compósitos (PEAD+10% de celulose e PEAD+15% de celulose) exibiram uma redução desta propriedade devido à retirada da celulose da superfície da matriz no momento de fratura (ABBA et al., 2017).

Verificou-se também que as fibras apresentaram tamanho micrométrico. Logo, os resultados não foram satisfatórios e uma alternativa para minimizar problemas abordados é a adição de um agente compatibilizante nos compósitos estudados.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As conclusões obtidas durante o desenvolvimento deste trabalho foram:

- Os tratamentos químicos utilizados para a obtenção da celulose foram parcialmente eficazes;
- As análises de FTIR e DRX mostraram uma redução de componentes não celulósicos e aumento da cristalinidade após sucessivos tratamentos químicos;
- As imagens MEV da casca de arroz e da celulose também apresentaram um comportamento distinto com os tratamentos químicos com uma melhoria na estrutura da fibra;
- A estabilidade térmica e temperatura de degradação foram melhores para os compósitos quando comparados com a celulose;
- Os resultados de DSC não apresentaram diferença significativa nos resultados;
- O ensaio de resistência à tração revelou que o desempenho mecânico dos compósitos foram melhores em relação ao PEAD;
- Uma diminuição da resistência ao impacto foi atribuído com a adição de celulose;
- As micrografias MEV obtidas da superfície dos corpos de prova fraturados do ensaio de resistência ao impacto revelaram uma fraca dispersão matriz-reforço.
- Dessa forma, pode-se concluir que a celulose contribui para melhoria das propriedades dos compósitos, onde o tema abordado neste trabalho sobre a utilização da celulose como carga em compósitos com matriz PEAD nunca foi relatado em pesquisas no Brasil, corroborando para estudos mais aprofundados com o intuito de aperfeiçoar e reaproveitar este resíduo agroindustrial.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar um agente compatibilizante para melhorar a interação matriz-reforço;
- Realizar testes de degradação;
- Estudar o emprego de outros resíduos agroindustriais como carga em matriz de PEAD e comparar com os resultados obtidos neste trabalho;
- Obter nanocristais de celulose;
- Desenvolver filmes para embalagens.

REFERÊNCIAS

- ABBA, H.A et al. Characterization of millet (*Pennisetum glaucum*) Husk fiber (MHF) and its use as filler for high density polyethylene (HDPE) composites. **BioResources**, v.12, n.4, p. 9287- 9301, 2017.
- Abiplast (Associação Brasileira da Indústria do Plástico)**. Disponível em: < http://file.abiplast.org.br/download/2016/perfil_2015.pdf > Acesso em 08 de fev 2017.
- ABRAHAM, E et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrates Polymers**, v. 86, n. 4, p.1468–1475, 2011.
- ADEL, et al. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4446-4445, 2010.
- ALFARO, E. F; DIAS, D.B; SILVA, L.G.A. The study of ionizing radiation effects on polypropylene and rice husk ash composite. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 84, p. 163–165, 2013.
- ASTM D3878-07** - Standard Terminology for Composite Materials - American Society for Testing and Materials
- AYSWARYA, E.P et al. Rice husk ash – A valuable reinforcement for high density polyethylene. **Materials and Design**, v. 41 p.1–7, 2012.
- BARROS, A. R.F. **Compósitos híbridos: Desenvolvimento de configuração e efeitos de umidificação**. 2006. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.
- BATTEGAZZORE, D et al. Cellulose extracted from rice husk as filler for poly (lactic acid): preparation and characterization. **Springer Science Business Media Dordrecht**, v. 21, p.1813-1821, 2014.
- BECERRA, A.F.C. **Caracterização de PEAD antes e após envelhecimento em diferentes meios e condições**. Dissertação Mestrado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2015.
- BETTAIEBA, F et al. Preparation and characterization of new cellulose nanocrystals from marine biomass *Posidonia oceanica*. **Industrial Crops and Products**, v. 72, p. 175-182, 2015.

BEVILAQUA, D. B. **Produção de ácido levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz**. 2010. 87p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, Brasil, 2010.

BORAN, S et al. Characterization of ultrafine cellulose-filled high-density polyethylene composites prepared using different compounding methods. **BioResources**, v.11, n.4, p. 8178-8199, 2016.

BORAN, S et al. The Comparative Study of Different Mixing Methods for Microcrystalline Cellulose/Polyethylene Composites. **International Polymer Processing**, v. 31, n.1, p. 92-103, 2016.

BORAN, S. Mechanical, morphological, and thermal properties of nutshell and microcrystalline cellulose filled high density polyethylene composites. **BioResources**, v.11, n.1, p. 1741-1752, 2016.

BORSOI. C, BERWIG. K, SCIENZAC. L. C, ZOPPASD. C. D. A, BRANDALISEA. R. N, ZATTERA. A, Behavior in simulated soil of recycled expanded polystyrene/waste cotton composites. **Materials Research**, v. 17, n.1,p. 275-283, 2014.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio Brasil 2013/2014 a 2023/2024 Projeções de longo prazo. 5ª edição. Ano 2014. Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/projecoes_2013-2014_2023-2024.pdf>. Acesso em 01 fev 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 6, de 16 de fevereiro de 2009. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 fev. 2009, Seção 1, p. 3, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Mercado Interno**. 2015. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz> > Acesso em: 20 jan. 2018.

Braskem - Folha de Dados. Disponível em <<http://www.braskem.com.br/cms/Principal/produto/download?id=QuFN9yY5CJs=&folhadados=true> > Acesso em: 23 fev 2018.

BUDZELAAR, P. H. M. Mechanisms of branch formation in metal-catalyzed ethane polymerization. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**. p. 221 – 241, 2011.

CALEGARI, E.P; OLIVEIRA, B.F. Compósitos a partir de materiais de fontes renováveis como alternativa para o desenvolvimento de produtos. **Sustentabilidade em Debate**, v. 7, n. 1, p. 140-155, 2016.

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 9 ed, Wiley, 2014.

CAMPOS, A et al. Efeito do Tratamento das Fibras nas Propriedades do Biocompósito de Amido Termoplástico/Policaprolactona/Sisal, **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 217-222, 2011.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros. Um curso básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. Ed. São Paulo: Artiber, v. 1. p. 289, 2006.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **A cultura de arroz**. Brasília: Conab, 2015.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos**. Brasília: Conab, v. 2, n. 12, set. 2016.

COUTINHO, F. M. B; MELLO, I. L; MARIA, L. C. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 1-13, 2003.

DAGNINO, E. P et al. Optimization of the acid pretreatment of rice hulls to obtain fermentable sugars for bioethanol production. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 363 – 368, 2013.

DAS, A. M; ALI, A. A; HAZARIKA, M. P. Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 342–349, 2014.

FELDMAN, D. **Synthetic Polymers, Technology, properties, applications**, 1ª Ed., London, Chapman&hall, 1996.

Folha de Dados - Braskem. Disponível em: <
www.braskem.com.br/cms/Principal/produto/download?id=QuFN9yY5CJs...true
> Acesso em 25 fev. 2018.

FOWLER, P.A; HUGHES, J.M; ELIAS, R.M. Biocomposites: Technology, environmental credentials and market forces. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n.12, p.1781-1789, 2006.

GOMES, T.S; VISCONDE, L.L.Y; PACHECO, E.B.A.V. Substituição da fibra de vidro por fibra de bananeira em compósitos de polietileno de alta densidade. Parte 1. Avaliação mecânica e térmica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, p. 206-211, 2013.

HABIBI, Y; LUCIA, L. A; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

- HALAL, S.L.M et al. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrates Polymers**, v. 133, p. 644-653, 2015.
- HO, M et al. Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites. **Composites Part B: Engineering**. v. 8, p. 3549–3562, 2012.
- HUANG, L. et al. Sustainable Use of Coffee Husks For Reinforcing Polyethylene Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 1, p. 48-58, 2016.
- INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ. **Cultivares Safra 2015/16**. Porto Alegre, RS: IRGA, 2016a. Disponível em:<http://www.irga.rs.gov.br/upload/20160408161314cultivares_rs_2015_16.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2018.
- JOHAR, N; AHMAD, I. Morphological, thermal, and mechanical properties of starch biocomposite films reinforced by cellulose nanocrystals from rice husks. **BioResources**, v. 7, n.4, p. 5469-5477, 2012.
- JOHAR, N; AHMAD, I; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 93– 99, 2012.
- JONOOBI, M et al. Chemical composition, crystallinity and thermal degradation of bleached end unbleached kenaf bast (*Hiniscus cannabius*) pulp and nanofibers. **BioResources**, p.26-639, v. 4, n. 2, 2009.
- KAITH, B.S et al. Cellulose Fibers: Bio and Nano-Polymer Composites – Green chemistry and technology, **Verlag Berlin Heidelberg: Springer**, p. 435-437, 2011.
- KALITA, E et al. High quality fluorescent cellulose nanofibers from endemic rice husk: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 308–313, 2015.
- KÉRI, M. et al. 13c nmr analysis of cellulose samples from different preparation methods. **Cellulose**, v. 22, n. 4, p. 2211–2220, 2015.
- KUMAR, S; UPADHYAYA, J.S; NEGI, Y.S. Preparation of nanoparticles from corn cobs by chemical treatment methods. **BioResources**, v. 5, p. 1292-1300, 2010.
- LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735-764, 2012.

LIGOWSKI, E; SANTOS, B.C; FUGIWARA, S.T. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. **Polímeros**, v. 25, p. 70-75, 2015.

MATHEW, A.P; OKSMAN, K; SAIN, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). **Journal Applied Polymer Science**, v. 97, n.5, p. 2014-2025, 2005.

MELO, J.C.P. **Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. 2007. 95f. Campinas, SP, 2007.

MIGNEAULT, S.; KOUBAA, A.; ERCHIQUI, F.; CHAALA, A.; ENGLUND, K.; WOLCOTT, M. P. Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood–plastic composites. **Composites: Part A**, v. 40, p. 80-85, 2009.

MILANI, A. P. S.; FREIRE, W. J. Características físicas e mecânicas de misturas de solo, cimento e casca de arroz. **Engenharia Agrícola**. v. 26, n. 1, p. 10, 2006.

MORAIS, J.A; GADIOLI, R; PAOLI, M.A. Curaua fiber reinforced high-density polyethylene composites: effect of impact modifier and fiber loading. **Polímeros**, v. 26, n. 2, p. 115-122, 2016.

MORAN, J.I. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v.15, p.149–159, 2008.

NAVAS, C.N; REBOREDO, M.M; GRANADOS, D.L. Comparative Study of Agroindustrial Wastes for their use in Polymer Matrix Composites. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 778 – 785, 2015.

NETO, F.L; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

NIU, Y. et al. Thermal Oxidation-Induced Long Chain Branching and its Effect on Phase Separation Kinetics of a Polyethylene Blend. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 530–538, 2010.

OLIVEIRA, J. P et al. Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. **Food Chemistry**, v. 221, p.153–160, 2017.

OWI, W.T.O et al. Comparative Study of Microcelluloses Isolated From Two Different Biomasses with Commercial Cellulose. **BioResources**, v. 11, n.2, p. 3453-3465, 2016.

Pasquini, D.; Teixeira, E. M.; Curvelo, A. A. S.; Belgacem, M. N.; Dufresne, A. - *Compos. Sci. Technol*, **68**, p.193 (2008).

PASQUINI, D; TEIXEIRA, E. de M., CURVELO, A. A. da S., BELGACEM, M. N., DUFRESNE, A. Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, n.1, p. 193–201, 2008.

PEREIRA, P.H.F et al. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, v.25, n.1, p. 9-22, 2015.

PICKERING, K. L et al. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p.98-112, 2016.

POLETTTO, M et al. Materials produced from plant biomass. Part I: evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. **Materials Research**, v. 13, n.3, p. 375-379, 2010.

POLETTTO, M; ZATTERA, A.J. Mechanical and dynamic mechanical properties of polystyrene composites reinforced with cellulose fibers. **Journal of Thermoplastic Composites Materials**, v. 15, p. 1-13, 2015.

PÖLLÄNEN, M; SUVANTO, M; PAKKANEN, T.T. Cellulose reinforced high density polyethylene composites — Morphology, mechanical and thermal expansion properties. **Composites Science and Technology**, v. 76, p. 21–28, 2013.

PRADO, K.S; SPINACÉA, M.A.S. Characterization of Fibers from Pineapple's Crown, Rice Husks and Cotton Textile Residues. **Materials Research**, v.18, n.3, p. 530-537, 2015.

QIAO, J et al. Recent Advances in Polyolefin Technology. **The Royal Society of Chemistry**, p. 1 v. 13, 2011.

QUISPE, I; NAVIA, R; KAHH, R. Energy potential from rice husk through direct combustion and fast pyrolysis: A review. **Waste Management**, v. 59, p. 200–210, 2016.

RAZAVI, N. M et al. Mechanical properties and water adsorption behaviour of chopped rice husk filled polypropylene composites. **Iranian Polymer Journal**, v.15, p. 757–66, 2006.

RONG, M.Z.; ZHANG, M.Q.; LIU, Y.; YANG, G.C.; ZENG, H.M. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**, p. 1437-1447, v.61, 2001.

ROSA, M. F et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrates Polymers**, v.81, n.1, p. 83–92, 2010.

ROSA, S.M.L. et al. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p.1131– 1138, 2012.

RS é o maior produtor de arroz do país, aponta IBGE | Brasil 247.

Disponível em: <<https://www.brasil247.com/.../RS-é-o-maior-produtor-de-arroz-do-país-aponta-IBGE>> Acesso em 08 jul. 2018.

SANTOS, F. A et al. Effect of microcrystalline and nanocrystals cellulose fillers in materials based on PLA matrix. **Polymer Testing**, v. 61, p. 280-288, 2017.

SAVINI, G. **Estudo da Tenacificação de Materiais à Base de Polietileno Submetidos a Temperaturas Extremas.** Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, 2016.

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. **Textile research journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SILVIA L. F.; NETO, A. G. V. C. de; RADOVANOVIC, E. Compósitos polietileno após-consumo/fibras naturais: análise de ensaios mecânicos de tensão e flexão e de resistência ao impacto. **Sociedade Brasileira de Química**, p.1, 2008.

SIRO, I; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, p. 459–494, 2010.

SOLEIMANI, M et al. The Effect of Fiber Pretreatment and Compatibilizer on Mechanical and Physical Properties of Flax Fiber-Polypropylene Composites. **Journal Polymers Environmental**, v.16, p. 74–82, 2008.

SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. **A tecnologia de reciclagem dos polímeros.** Artigo Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T 204 om-97 – Tappi Test Methods, 1997.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T 222 om-88 – Tappi Test Methods, 1988.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T 222 om-02 – Tappi Test Methods, 2002.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T 258 om-02 – Tappi Test Methods, 2006.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method T 257 om-02 – Tappi Test Methods, 1985.

TIBOLLA, H; PELISSARI, F.M; MENEGALLI, C.M. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment. **Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, p. 1311-1318, 2014.

VALERO, C.F et al. Mechanical recycling and composition effects on the properties and structure of hardwood cellulose-reinforced high density polyethylene eco-composites. **Composites Part A**, v. 69, p.94-104, 2015.

VICENZINE, P. **Advanced structural fiber composites**. Itália: Techna Faenza, 623p, 1995.

VIEIRA, N. R. A.; CARVALHO, J. L. V. Qualidade Tecnológica. In: VIEIRA, N. R. A.; SANTOS, A. B.; SANT´ANA, E. P. **A cultura do arroz no Brasil**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 1999. cap. 21, p. 582-604, 1999.

VIEIRA, N. R. A.; RABELO, R. R. **A cultura do arroz no Brasil**. 2. ed. Santo Antônio da Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 2006. cap. 23. p. 869-900, 2006.

WANG, S; LIN, Y; ZHANG, X; LU, C. Towards mechanically robust cellulose fiber-reinforced polypropylene composites with strong interfacial interaction through dual modification. **RSC Advances**, v. 5, n. 63, p. 50660-50667, 2015.

XU, X et al. Life cycle assessment of wood-fiber-reinforced polypropylene composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v.198, p.168-177, 2008.

YAHAYA, R et al. Effect of fibre orientations on the mechanical properties of kenaf–aramid hybrid composites for spall-liner application. **Defence Technology**, v. 12, n.1, p. 52-58, 2016.

YANG H.S et al. Water Absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler polyolefin biocomposites, **Composites Structures**, v. 72, p. 429-437, 2006.

ZAH, R et al. Curauá fibers in the automobile industry - a sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, p. 1032–1040, 2007.

ZHAO, Q et al. Flame retardancy of rice husk-filled high-density polyethylene ecocomposites. **Composites Science Technology**, v. 69, n.15, p. 2675–81, 2009.