UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Curso de Engenharia de Materiais

Trabalho de Conclusão de Curso

OBTENÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS COMPÓSITOS

Sheila Regina Costa Croche

Pelotas, 2018

Sheila Regina Costa Croche

OBTENÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS COMPÓSITOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof ª. Drª. Amanda Dantas de Oliveira

Pelotas, 2018

Sheila Regina Costa Croche

OBTENÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS COMPÓSITOS

Defesa do Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 26/07/2018

Banca examinadora:

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

.....
Prof. Dr. Fabrício Aulo Ogliari
Doutor em Odontologia pela Universidade Federal de Pelotas

.....
M.e Guilherme Kurz Maron
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

Dedico este trabalho aos meus avós Laísa e João, sem o apoio, as conversas, orações e positividade eu não teria chegado até aqui.

Agradecimentos

Quero agradecer em primeiro lugar a Deus, pela força, sabedoria e saúde durante toda esta longa caminhada.

À toda a minha família, principalmente meus pais Vladimir e Sandra e ao meu irmão Matheus, pelo amor, carinho e apoio que mantiveram durante esta etapa.

À minha irmã, Maria, que me acompanhou diariamente nesta jornada, me ajudando com os estudos e me incentivando. Pela amizade, apoio, cuidado e atenção.

À minha professora e orientadora Amanda Dantas de Oliveira pela paciência na orientação e incentivo que tornou possível a conclusão deste trabalho.

A todos os professores que participaram dessa jornada acadêmica, atribuindo conhecimento a minha formação profissional.

Ao Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais (CDC-Bio) pelas análises de FTIR, à Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), em especial o Prof. Dr. Fabio Roberto Passador pelas análises de termogravimetria. Ao DEMa/UFSCar, em especial ao Dr. César Augusto Gonçalves Beatrice pelas análises de DSC.

Aos colegas dos laboratórios NovoNano e LabCom, que proporcionaram ensinamentos, sugestões e fornecimento dos materiais necessários para este trabalho.

A todos meus amigos que acompanharam essa jornada ao longo dos anos, pela ajuda nos momentos de estudos e trabalhos, pelo carinho e parceria, tornando essa jordana calorosa.

Em especial ao maior presente que a Engenharia de Materiais me reservou, Henrique, meu companheiro de vida, mais que namorado meu parceiro e amigo, obrigada por todo apoio, pelas conversas compartilhadas e por sempre acreditar e incentivar que eu posso mais.

E a todos aqueles que em algum momento e de alguma maneira contribuíram na minha formação e na realização desse trabalho.

“Eu tenho certeza que o que focamos é no que nos tornamos. Transforme-se na mudança que você deseja ver - essas são palavras em que baseio a minha vida”.

Resumo

CROCHE, Sheila Regina Costa. **Obtenção de Celulose a partir da casca de arroz para aplicação em materiais compósitos.** 2018. 54 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Curso de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O Brasil é o nono maior produtor mundial de arroz e o maior fora da Ásia. A casca do arroz é o subproduto mais abundante do processo de beneficiamento do arroz e seu volume representa cerca de 20% da massa do arroz em casca. Esta casca pode ser considerada uma matéria-prima de baixo custo, de difícil reaproveitamento e de baixas propriedades nutritivas. Em função de seu elevado poder calorífico, a casca de arroz é hoje considerada uma biomassa, produzida de maneira sustentável, substituindo o uso convencional de madeira visando a produção de energia. Com o crescente uso da casca como biomassa e a necessidade de obtenção de uma cinza de casca de arroz de melhor qualidade, se faz necessário o aprofundamento de estudos referentes a casca de arroz, através de sua caracterização. O objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar a celulose obtida a partir da casca de arroz para assim aplicá-la como carga de reforço em materiais compósitos. Foram realizadas análises para avaliação da eficiência da obtenção da celulose. As técnicas de difração de raio-X (DRX), confirmaram a eficiência dos métodos utilizados na obtenção de celulose a partir da casca de arroz. A espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) indicou que não houve formação de novas ligações no material. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostrou que não ocorreram mudanças significativas na temperatura de fusão cristalina (T_m) da matriz polimérica após a adição da celulose. Os resultados obtidos nesse trabalho se mostraram satisfatórios. O próximo passo deste trabalho seria obter nanocelulose e incorporar a mesma ao polietileno de alta densidade, utilizando para isto uma extrusora de rosca simples para obtenção de filmes poliméricos.

Palavras-chave: Celulose; Materiais Compósitos; Casca de Arroz.

Abstract

CROCHE, Sheila Regina Costa. **Obtaining celulose from the Rice Bark for Application in the composite materials.** 2018. 54p. Final Work – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Curso de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Brazil is the world's largest rice production and the largest forums in Asia. Rice husk is the most significant by-product of the rice processing process and its volume accounts for about 20% of the husked rice mass. This company can be considered a raw material of low cost, of reappropriation and of low nutritional properties. Due to its calorific value, a rice husk is now a biomass, produced in a sustainable way, replacing the conventional use of wood for an energy production. With the use of bark as biomass and the need to obtain a sample of rice hull of superior quality, it is necessary to deepen studies on a rice husk, through its characterization. The objective of this work was to obtain and characterize a cellulose obtained from the rice husk, to be applied in composite materials. They were carried out to evaluate the efficiency of the cellulose harvest. As X-ray diffraction (XRD) techniques, confirm the efficiency of cellulose use from the rice husk. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) is not a material of new bonds. Differential scanning calorimetry (DSC) was obtained by changing the temperature at the temperature of a crystalline series (Tm) of the polymer matrix after addition of the cellulose. The results obtained in the work were created satisfactory. The following method and incorporating nanocellulose to high density polyethylene to use the extruder of single screw to for aircraft of movies.

Keywords: Cellulose; Composite materials; Rice husk.

Lista de Figuras

Figura 1	Mapa de produção agrícola – arroz	13
Figura 2	Condição hídrica geral para o cultivo nos principais estados produtores do Brasil em novembro de 2004	14
Figura 3	Plantação de arroz	18
Figura 4	Composição da casca de arroz	19
Figura 5	Produtos e subprodutos do arroz	20
Figura 6	Sílica obtida a partir da casca de arroz	20
Figura 7	Estrutura da lignocelulose	22
Figura 8	Estrutura da celulose	23
Figura 9	Unidade aromáticas presentes na molécula de lignina	25
Figura 10	Estrutura da lignina	25
Figura 11	Forma esquemática da variação de uma propriedade física geral (exemplificando 1 TG) com o aumento da massa molar	27
Figura 12	Diferentes tipos de estruturas para o polietileno	28
Figura 13	Algumas configurações de compósitos de matriz polimérica	32
Figura 14	Tratamento alcalino	34
Figura 15	Etapas do processo de obtenção da celulose a partir da casca de arroz	35
Figura 16	Conjunto Soxhlet	38
Figura 17	Espectros de infravermelho obtidos para a casca de arroz e para a celulose	44
Figura 18	Difração de raios X da casca de arroz e da celulose	45
Figura 19	Análise termogravimétrica	46
Figura 20	Microscopia Eletrônica de Varredura	48
Figura 21	Termogramas de DSC do PEAD puro e dos compósitos com diferentes teores de celulose. (a) aquecimento e (b) resfriamento	49

Lista de Tabela

Tabela 1 Propriedades gerais do polietileno de alta densidade 30
Tabela 2 Porcentagem dos constituintes da casca de arroz 43

Sumário

1 INTRODUÇÃO 13
2 OBJETIVOS 17
2.1 OBJETIVO GERAL 17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 17
3 REVISÃO DE LITERATURA 18
3.1 CASCA DE ARROZ.....18
3.2 SÍLICA.....20
3.3 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....21
3.3.1 CELULOSE.....22
3.3.2 HEMICELULOSE.....24
3.3.3 LIGNINA.....24
3.3.4 EXTRATIVOS.....26
3.4 POLÍMEROS.....26
3.5 POLIETILENO.....27
3.5.1 PEAD.....28
3.5.2 PROPRIEDADES DO PEAD.....29
3.5.3 APLICAÇÕES DO PEAD.....30
3.6 MATERIAIS COMPÓSITOS.....31
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....33
4.1 MATÉRIA PRIMA.....33
4.1.1 CASCA DE ARROZ.....33
4.1.2 REAGENTES QUÍMICOS.....33
4.1.4 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE.....33
4.2 OBTENÇÃO DA CELULOSE.....34
4.2.1 TRATAMENTO ALCALINO.....34
4.2.2 PROCESSO DE BRANQUEAMENTO.....35
4.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS PEAD/CELULOSE.....35
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....36

4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....36
4.4.1.1 UMIDADE.....36
4.4.1.2 EXTRAÍVEIS.....37
4.4.1.3 LIGNINA.....38
4.4.1.4 HOLOCELULOSE.....39
4.4.1.5 CELULOSE.....39
4.4.1.6 HEMICELULOSE.....40
4.4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORADA DE FORRIER (FTIR).....40
4.4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....40
4.4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIÉTRICA.....41
4.4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCAL.....41
4.4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VAREDURA 42.....42
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 43
5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE.....43
5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORADA DE FORRIER (FTIR).....43
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....44
5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIÉTRICA.....45
5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.....47
5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VAREDURA.....48
6 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS 50
REFERÊNCIAS.....51

1 INTRODUÇÃO

O arroz é um dos alimentos mais produzidos mundialmente e é cultivado por todas as regiões já que faz parte da alimentação rotineira das pessoas por todo o mundo. Sendo um produto essencial para a alimentação humana tem um grande mercado mundial tratando-se da produção e exportação do mesmo.

Segundo Oliveira et al. (2017) a produção mundial de arroz é de 741 milhões de toneladas/ano, e segundo o Ministério da Agricultura o Brasil é o nono maior produtor mundial de arroz, entre os anos de 2014 e 2015 foram produzidos cerca de 202,18 milhões de toneladas, utilizando 57,76 milhões de hectares como área de plantio, como visto na Figura 1.

O Rio grande do Sul responde com 66,6% da produção nacional de arroz, as 20 maiores produtoras são cidades que estão localizadas no estado. Isso ocorre devido às condições favoráveis para um cultivo prospero, como as condições hídricas como pode ser observado na Figura 2 (CONAB, 2015).

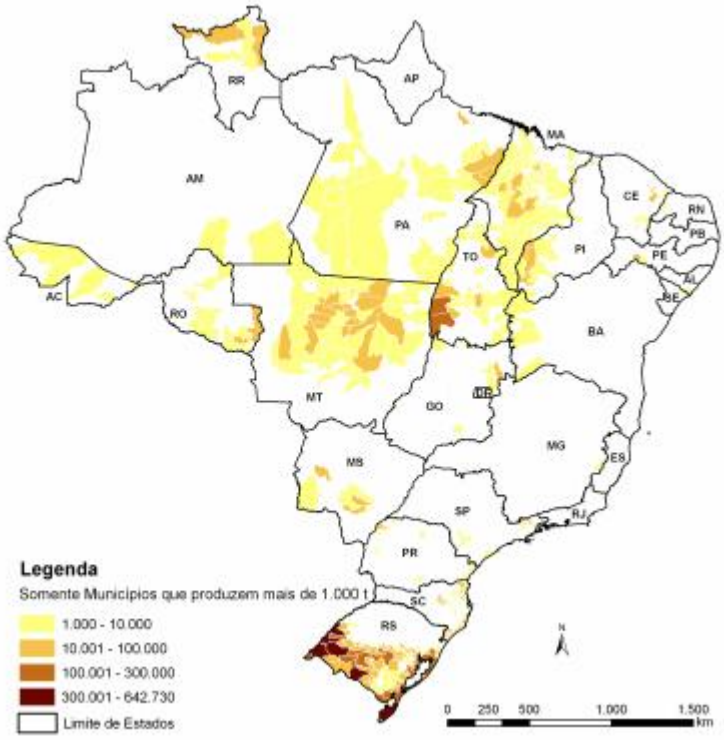


Figura 1: Mapa da produção agrícola (CONAB, 2015)

Figura 2: Condição hídrica geral para o cultivo nos principais estados produtores do Brasil em novembro de 2014 (CONAB, 2015)

A celulose é um polímero natural muito abundante na terra; é derivado da madeira extraída de árvores, como acácias, eucaliptos e pinheiros. Além disso, pode ser encontrada nas cascas de grãos geradas pelas indústrias agroindustriais, tais como, nas cascas de arroz. A casca de arroz pode ser considerada um resíduo e tem se tornado um problema mundial devido à dificuldade de sua disposição ou reutilização, já que durante o beneficiamento dos grãos, é originado grandes quantidades de casca, uma vez que a mesma apresenta 22% do peso do grão.

Segundo Pineda (2012), a casca de arroz gera um grande acúmulo de resíduos para o meio ambiente, na decomposição da casca de arroz, a mesma apresenta um teor de cinzas de 13,2 a 21,0%. Essas cinzas geralmente contêm 80-90% de sílica (SiO_2), e o restante são compostos inorgânicos. Contudo, os principais componentes orgânicos são a celulose, a hemicelulose e a lignina, representando um teor de 34,5 a 45,9%. O material remanescente é composto por proteínas, gorduras e carboidratos.

Entre suas características, está a abrasividade, a fibrosidade e o baixo teor de nutrientes em sua composição.

A casca de arroz também tem como constituinte importante a celulose, um polissacarídeo que compõe a membrana celular da maioria das células das plantas. Celulose e seus derivados, éteres de celulose, são utilizados em um certo número de produtos comerciais que variam desde papel e têxteis até produtos farmacêuticos e alimentos (MARIN et al., 2015).

Como é a componente esquelética mais importante nas plantas, a celulose é uma matéria-prima polimérica quase inesgotável com estrutura e propriedades versáteis e pode ser utilizada na produção de papel e embalagens. Além disso, pesquisas recentes têm utilizado a mesma no desenvolvimento de ésteres e éteres de celulose, os quais são materiais inovadores para revestimentos. Entre outros usos pode-se destacar a aplicação da celulose em materiais de construção, produtos farmacêuticos e biomateriais de celulose bacteriana (KLEMM et al., 2005).

À medida que as aplicações tornam-se mais sofisticadas, fica mais difícil para um único material satisfazer a todas as expectativas. Isto tem obrigado o homem a conjugar diferentes materiais, através de suas propriedades individuais, para alcançar as características finais desejadas, dando origem a um novo tipo de material classificado como compósito. Os materiais compósitos são uma nova classe de materiais que vem se destacando nos últimos anos em diversos campos de aplicação, caracterizam-se por serem constituídos de dois ou mais componentes com propriedades mecânicas e/ou físicas bastante distintas. Quando unidos, entretanto, mesclam suas propriedades de tal forma, que tem sido possível, por exemplo, obter materiais de alta resistência mecânica e baixo peso específico, entre outras características interessantes (BRINCHI, COTANA, et al., 2013).

Os compósitos de uma maneira geral, apresentam-se como um atrativo tecnológico crescente, devido à possibilidade na combinação de suas propriedades, sejam nas combinações de materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos, resultando assim em propriedades superiores as dos materiais individuais. A composição dos materiais é decidida de acordo com a necessidade da estrutura e a relativa importância de várias propriedades e principalmente de acordo com a sua aplicação especifica. Na

última metade deste século a utilização de resíduos industriais como reforço para polímeros tem sido muito explorada, isto é reflexo das preocupações com o meio ambiente e com o desenvolvimento auto-sustentável. Muitas empresas vêm investindo em pesquisa e tecnologia para reaproveitamento de rejeitos industriais, o que aumenta a qualidade do produto reciclado e propicia maior eficiência do sistema produtivo. A utilização destes materiais para a obtenção de um produto apresenta a vantagem de diminuir a quantidade de rejeito a ser descartada na natureza, além de agregar valor a um resíduo indesejável, e possibilita também gerar novos empregos.

Os compósitos particulados têm sido usados com sucesso como cargas ou agentes de reforço para melhorar a rigidez e a resistência mecânica de polímeros e a obtenção de sinergia de suas propriedades. A extensão da variação nas propriedades desses materiais compósitos depende de muitos fatores, como a adesão na interface matriz-reforço. Quando se adiciona uma carga ao polímero é esperado que as propriedades finais do compósito sejam intermediárias às propriedades dos componentes individuais. O tamanho da partícula ou aglomerado tem forte influência nas propriedades de polímeros modificados com cargas particuladas (CALLISTER JUNIOR, 2007).

De uma maneira geral a resistência do compósito aumenta com a diminuição do tamanho de partícula. A forma das partículas da carga também é um fator importante para a tenacificação de termoplásticos vítreos. Acredita-se que partículas com formato esférico sejam mais eficientes para exercer funções de iniciação e terminação das trincas melhorando as propriedades mecânicas do compósito (BRINCHI, COTANA, et al., 2013).

A proposta desse trabalho é utilizar da casca de arroz que é desperdiçada e extrair dela a celulose, de forma que esses materiais possam ser utilizados como reforço em materiais compósitos, para tal foi estudado uma forma de obter uma elevada pureza e área superficial para melhor aplicação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal a obtenção e caracterização de celulose a partir da casca de arroz. Esta celulose será utilizada como reforço em compósitos de matriz polimérica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair a celulose da casca de arroz;
- Caracterizar a celulose utilizando as técnicas de análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Incorporar a celulose em uma matriz de polietileno de alta densidade utilizando processo de mistura no estado fundido;
- Avaliar o efeito do teor de carga nas temperaturas de transições térmicas do PEAD;

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CASCA DE ARROZ

Como já citado anteriormente o arroz é um dos alimentos mais consumidos não só no Brasil como em quase todos os países do mundo, e sua produção é favorável em lugares que ofereçam condições adequadas de clima e solo, condições estas que podem ser encontradas em algumas regiões do Brasil, principalmente no Rio Grande do Sul.

Figura 3: Plantação de Arroz (MARIN et al., 2015)

Porém, para estudarmos o processo de beneficiamento do arroz, devemos antes, aprimorar os nossos conhecimentos sobre o grão e casca de arroz. Entender por que este é um alimento tão importante para a dieta alimentar.

A casca de arroz reflete entre o maior subproduto em volume que é obtido durante o beneficiamento do arroz, podendo chegar a 22% do volume total da casca. A sua utilização é bastante ampla, podendo ter uso na produção de energia, já que pode suportar temperaturas de até 1000ºC (MARIN et al., 2015).

O ponto negativo da casca de arroz é em relação a dificuldade de transportá-la, já que sua densidade é baixa, uma forma de minimizar este problema é transformar a casca de arroz em “briquetes”, reduzindo assim o seu volume. A

composição da casca de arroz pode ser melhor visualizada através da imagem apresentada na Figura 4.

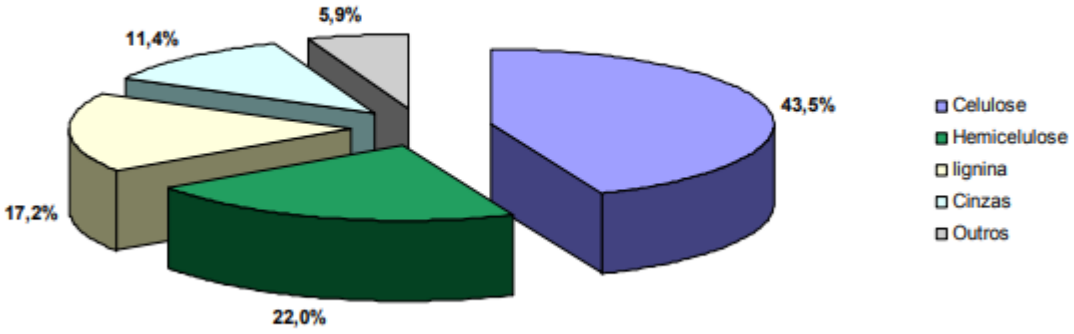


Figura 4:Composição da casca de arroz. (MARIN et al., 2015)

Durante o refino do grão, as cascas são removidas. Este resíduo possui baixo valor comercial, pois o SiO_2 e as fibras não possuem valor nutritivo e por isso não são usados na alimentação humana ou animal. A casca de arroz é composta basicamente de quatro camadas estruturais: 1) epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas; 2) esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada; 3) célula parênquima esponjosa e 4) epiderme interna (TEREZA et al., 2006).

Dentre as camadas, a sílica encontra-se mais concentrada na epiderme externa. Em sua composição, a casca de arroz apresenta um teor de cinzas de 11,4% e, essas cinzas geralmente contêm 80-90% de SiO_2 (sílica), 5% de K_2O, 4% de P_2O_5 e 1-2% de CaO e pequenas quantidade de Mg, Fe e Na. Contudo, os principais componentes orgânicos são a celulose, a hemicelulose e a lignina, nas proporções apresentadas na Figura 4.

A Figura 5 apresenta alguns produtos e subprodutos do arroz, bem como suas aplicações. Dentre estes subprodutos encontra-se a casca do grão correspondente em grande porcentagem do peso bruto do mesmo.

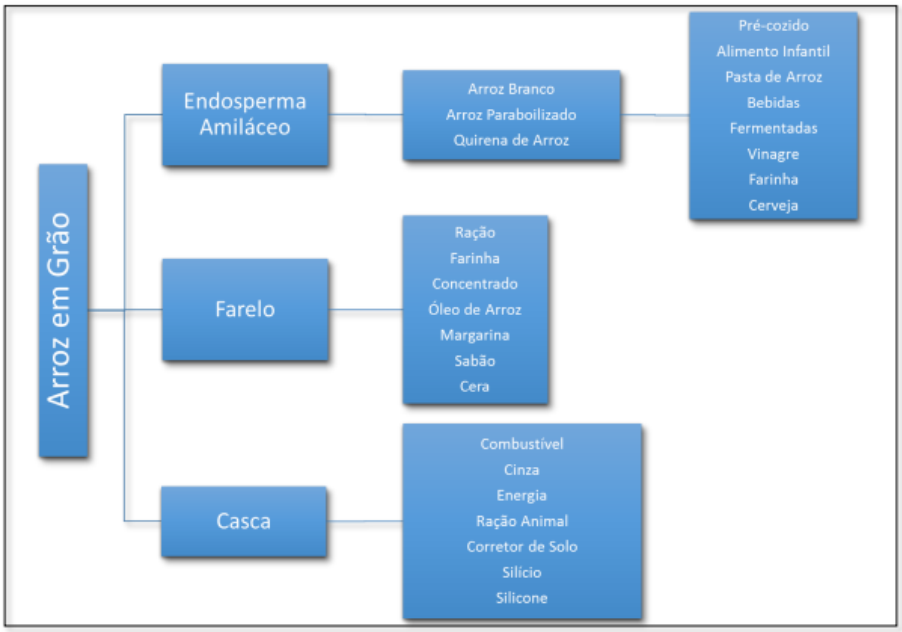


Figura 5: Produtos e Subprodutos do arroz. (TEREZA et al., 2006)

3.2. SÍLICA

A sílica é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, sendo que a mesma representa quase 30%. Na casca de arroz a sílica separa-se entre três componentes, a celulose, a lignina e a hemicelulose.

Na forma de areia, a sílica é usada como matéria-prima de vários materiais empregados na construção civil, dentre eles concreto, cimento e argamassas, onde é responsável pela resistência mecânica, viscosidade e tempo de endurecimento dos produtos, bem como na confecção de vidros, como pode-se ver na Figura 6 a sílica obtida a partir da casca de arroz.

Figura 6: Sílica obtida a partir da casca de arroz. (TEREZA et al., 2006).

A cinza da casca de arroz contém aproximadamente 92% de sílica em sua composição, consequentemente, seria um grande desperdício de matéria-prima o seu descarte (TEREZA et al., 2006).

A sílica apresenta estrutura amorfa quando obtida a partir da queima da casca de arroz em temperaturas abaixo de 700ºC. Possui uma grande variedade de aplicações devido a sua fácil moagem e alta reatividade (TEREZA et al., 2006). Em seu estado amorfo a sílica apresenta grande afinidade com a molécula de água sendo comumente utilizado como dessecante.

As principais aplicações da sílica são para fins de construção civil, entretanto, quando em seu estado amorfo pode ser utilizada como catalisador em diversos tipos de reações. Em seu estado vítreo é utilizado como matéria prima para o vidro (TEREZA et al., 2006).

Além disso, sílica amorfa tem se tornando um produto comercial de interesse crescente nas indústrias de cerâmica, eletrônica, catálise, fármacos, materiais dentários, entre outros (MARIN et al., 2015).

3.3 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

As fibras vegetais são formadas por celulose, hemicelulose e lignina, que são os componentes majoritários, já em menores quantidades pode-se encontrar substâncias nitrogenadas, corantes naturais, resinas e inorgânicos, sendo que as quantidades dos mesmos variam de acordo com o tipo de fibra (WOLF, 2011).

No Brasil e no mundo são muitas as fibras lignocelulósicas que podem ser processadas para proporcionar formas bioenergéticas mais preparadas e adequadas para o uso final, como exemplo, bagaço de cana-de-açúcar, algodão, juta, curauá, abacaxi, madeira, coco, entre outras, e todas elas vão se diferenciar uma das outras, principalmente na quantidade dos seus componentes (ROWELL et al., 2000).

A lignocelulose consiste no material que concede maior resistência às paredes celulares das plantas e maior proteção contra a degradação microbiana. É composta por uma interação entre cadeias poliméricas de polissacarídeos (celulose, hemicelulose) e lignina, conforme ilustrado na Figura 7 (WOLF, 2011).

A celulose é a substância que provê o suporte estrutural essencial, na forma de microfibrilas, para as células das plantas. Já a hemicelulose é a matriz presente entre as microfibrilas de celulose. A lignina, por sua vez, é a substância que fica incrustada nas paredes celulares solidificando-as, apresentando-se associada com a matriz do meio e atuando como ligante das fibras (HUBBE et al., 2008).

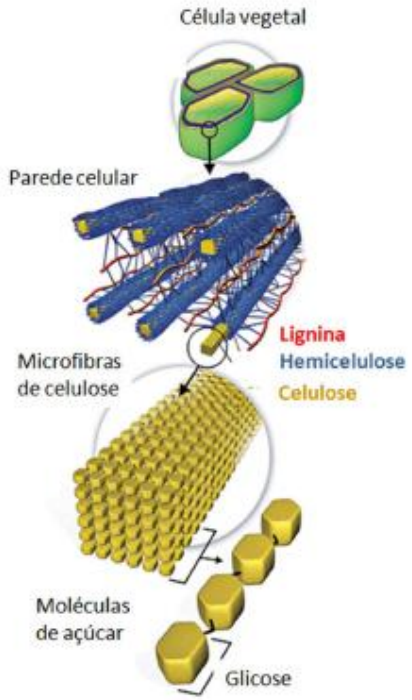


Figura 7: Estrutura da lignocelulose**.** (SANDERSON, 2011)

As fontes lignocelulósicas podem ser: resíduos agrícolas (bagaço de cana, palha de trigo, palha de trigo, casca de coco, casca de arroz), resíduos florestais (lascas de madeira, folhas, raízes), sobras de comida, resíduos municipais e industriais (papel e madeira de demolição) (SANDERSON, 2011).

3.3.1 CELULOSE

A celulose é o material de maior interesse na massa de lignocelulose. É considerada o biopolímero renovável mais abundante na superfície terrestre. A estrutura química de molécula de celulose é ilustrada na Figura 8. Sua morfologia é definida pela união de, aproximadamente, 36 dessas moléculas, formando a unidade

elementar chamada de fibrila, que, juntas, se organizam em unidades maiores, formando as microfibrilas que, por sua vez, se unem formando as fibras de celulose (HABIBI, LUCIA e ROJAS, 2010).

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 (KLEMM et al., 2005).

A celulose é um polímero natural biodegradável e de baixo custo, derivado de madeira extraída de árvores, como acácia, eucaliptos e pinheiros. (OLIVEIRA et al., 2017). É um material versátil, podendo inclusive ser quimicamente modificado, principalmente a partir de modificações nos grupos hidroxila. A celulose é biossintetizada a partir de enzimas presentes nas plantas. É um polímero linear, formado pela condensação de monômeros b-Dglicopiranose (Figura 8), cuja massa molar pode ser até de 3,2 x 10^6 g/mol (HABIBI, LUCIA e ROJAS, 2010).

Apresenta-se na forma de fibras com fortes interações entre si devido a presença de ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals (PERRONE et al., 2016). Tem uma estrutura linear ou fibrosa na qual envolve seis grupos hidroxilas que formam ligações de hidrogênio intra e intermolecular, onde o hidrogênio está sempre ligado ao flúor, nitrogênio ou oxigênio. A celulose é uma molécula que possui esse tipo de ligação, por apresentar o hidrogênio ligado ao oxigênio.

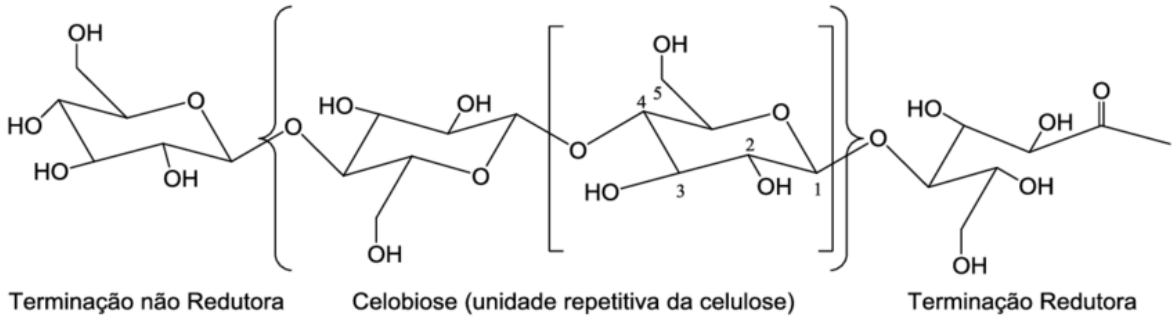


Figura 8: Estrutura da celulose**.** (SILVA et al., 2009).

3.3.2 HEMICELULOSE

A hemicelulose é formada pela combinação de anéis carbônicos de açúcares com 5 e 6 átomos de carbonos (pentoses e hexoses) tais como: β-D-Xilose, α-L-Arabinopiranose, α-LArabinofuranose, β-D-Glicose, β-D-Manose, α-D-Galactose, entre outras moléculas (FENGEL; WEGNER, 1984). Possui algumas ramificações que dificultam o empacotamento, conferindo uma natureza menos cristalina a essa cadeia, em comparação com a celulose. Ou seja, possui um baixo grau de polimerização. Portanto, acaba sendo de mais fácil solubilização e hidrólise, em soluções alcalinas e ácidas, respectivamente (JHON; THOMAS, 2008).

As fibras de hemicelulose revestem as fibras de celulose proporcionando sua sustentação, porém são mais uma barreira dificultando a acessibilidade à matriz celulósica, necessitando por isso ser previamente separada junto com a lignina.

3.3.3 LIGNINA

Depois da celulose, a lignina é o segundo polímero mais abundante da terra, e tem como principal função unir as células da parede vegetal, funcionando como ligante natural das fibras, e assim conferindo-lhes maior rigidez nas paredes celulares. Portanto, a lignina tem como principal característica dar suporte estrutural, impermeabilidade e resistência aos ataques microbianos e estresse oxidativo (PÉREZ et al., 2002). A lignina é um heteropolímero amorfo, possui na sua estrutura unidades de fenilpropano unidas entre si por vários tipos de ligações (ligações éter, ligações entre átomos de carbono, entre outros) (PÉREZ et al., 2002).

A lignina diferentemente da celulose, é uma molécula amorfa e complexa, esse polímero é formado por três unidades aromáticas de fenilpropano, sendo eles o álcool coniferílico (guaiacil propanol), álcool cumarílico (p-hidroxifenil propanol) e álcool sinapílico (siringíl propanol) (PÉREZ et al,. 2002; ROWELL et al., 2005). Nas Figuras 9 e 10, é possível verificar, respectivamente, as unidades aromáticas presentes na molécula de lignina e sua estrutura.

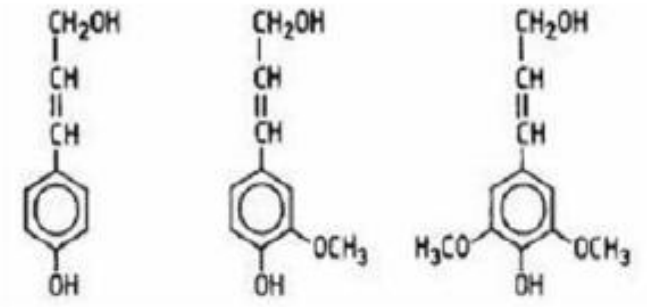


Figura 9: Unidades aromáticas presentes na molécula de lignina. MORAN et al. (2008)

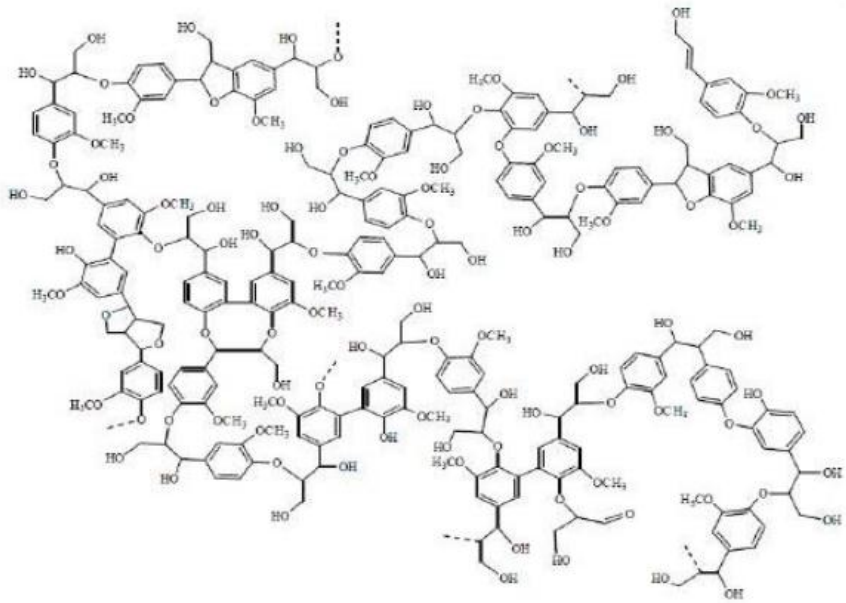


Figura 10: Estrutura química da lignina. PÉREZ et al,. (2002)

De todos os constituintes da parede celular, a lignina é o que possui maior resistência a tratamentos químicos e biológicos, sendo mais difícil a sua remoção. Muito se deve a força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina.

A resistência aos tratamentos acontece pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e hemicelulose. Alguns tipos de tratamentos são empregados para romper essas forças de adesão, e com isso remover o máximo de lignina e hemicelulose, deixando a celulose mais acessível para a obtenção da nanocelulose (MARABEZI, 2009).

3.3.4 EXTRATIVOS

São denominados extrativos, compostos químicos presentes em pequena proporção nos materiais lignocelulósicos, e apresentam baixo e médio peso molecular (ROWELL et al., 2005).

A qualidade e a quantidade de extrativos vão depender de espécie para espécie, variando do cerne mais interno para o recém-formado (OLIVEIRA et al., 2005). Além disso, esse componente pode ser facilmente removido utilizando solventes orgânicos, que também vai variar dependendo da espécie utilizada (PIMENTA; MELO, 2004; OLIVEIRA et al., 2005).

3.4 POLÍMEROS

O conceito da palavra polímero se dá a partir da junção de duas palavras de origem grega: *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Ou seja, um polímero é uma macromolécula resultante da junção de muitas unidades de repetição ligadas por ligações covalentes, tendo como “matéria-prima” para sua produção o monômero, molécula com uma unidade de repetição (CALLISTER, 2012).

Segundo Callister (2012), os polímeros que ocorrem naturalmente (derivados de animais e plantas), são utilizados há muitos séculos e podem incluir borracha, algodão, lã, madeira, couro e seda. Já outros tipos de polímeros naturais como enzimas, proteínas, celulose e amido são importantes no processo biológico e fisiológico das plantas e dos animais. Este grupo foi o primeiro a proporcionar ao homem matérias-primas que são encontradas na natureza e que, com modificações, instigaram a produção dos polímeros comerciais. Como é o exemplo do látex da seringueira, matéria prima utilizada para a obtenção da borracha natural, e o óleo de mamona e soja que produzem o náilon 11 e 9. (CANEVAROLO, 2006)

Desde o término da Segunda Guerra Mundial, o campo dos materiais foi virtualmente revolucionado pela evolução dos polímeros sintéticos. Estes polímeros podem ser produzidos a baixos custos, e suas propriedades podem ser moldadas a valores que tornam muitos deles superiores aos seus análogos naturais. Em algumas

aplicações as peças metálicas e de madeira foram substituídas por plásticos, os quais têm propriedades satisfatórias e podem ser produzidos a custos mais baixos. (CALLISTER, 2012).

O primeiro polímero sintético, segundo Canevarolo (2006), foi produzido por Leo Baekeland em 1912, obtido através da reação entre fenol e formaldeído. Esta reação gerava um produto sólido (resina fenólica), hoje conhecido por baquelite, termo derivado do nome do seu inventor.

As propriedades físicas dos polímeros podem depender do comprimento da molécula, ou seja, da sua massa molar. Uma vez que estes materiais possuem uma larga faixa de valores de massa molar, é verificado também uma grande variação em suas propriedades. A Figura 11 apresenta um exemplo da variação de uma propriedade física geral (como, por exemplo, temperatura de transição vítrea, Tg) com o aumento da massa molar, de forma esquemática.

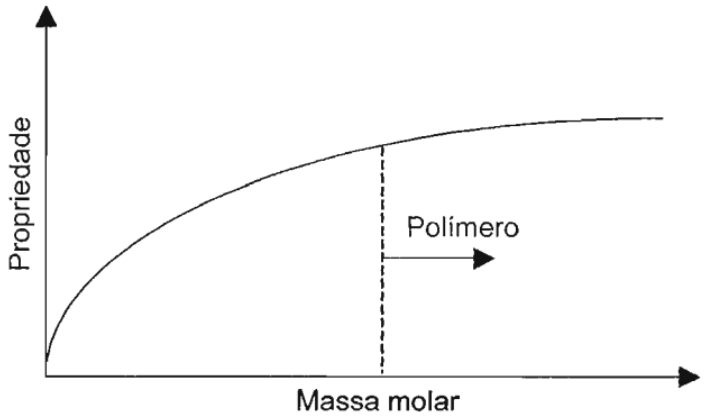


Figura 11: Forma esquemática da variação de uma propriedade física geral (exemplificando uma Tg) com o aumento da massa molar. CANEVAROLO (2006)

3.5 POLIETILENO

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, conhecidas como lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares em relação ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-

zag, para cada 5 a 15nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes (ALBUQUERQUE, 1999).

Em geral, os tipos de polietilenos se distinguem entre si pelo tipo de ramificação que apresentam em suas cadeias, podendo apresentar diferentes tipos de estruturas dependendo do método de polimerização pelo qual tenha sido obtido. A Figura 12 ilustra os diferentes tipos de estruturas para o polietileno. Essas diferenças na estrutura acarretam diferentes propriedades mecânicas e de processamento para cada tipo de material (ALBUQUERQUE, 1999). No presente trabalho será utilizado polietileno de alta densidade, devido as suas características e propriedades, onde no próximo item vai apresentar mais informações sobre este material.

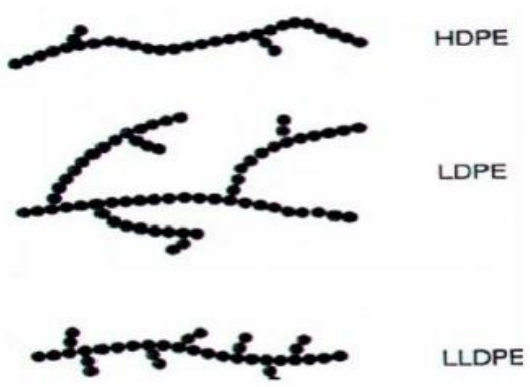


Figura 12: Diferentes tipos de estruturas para o polietileno**.** RODRIGUES (2008)

3.5.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

O PEAD (ou polietileno de alta densidade) é o polímero mais utilizado mundialmente para a fabricação de geomembranas, pois atende tanto os mais exigentes regulamentos internacionais de proteção ambiental, como fatores econômicos e facilidade de instalação e soldagem. O polietileno de alta densidade é uma resina de alto peso molecular, consagrada internacionalmente por suas excepcionais qualidades mecânicas e de processabilidade, as quais se mantém

inalteradas por muitos anos e se aliam a alta resistência do PEAD à maioria dos produtos químicos e efluentes gerados por indústrias (Fernanda et al., 2003).

O PEAD resulta da polimerização do etileno em reatores de baixa pressão, processo que lhe confere uma estrutura molecular regular e estável e, consequentemente, resulta em produtos finais com características superiores às de outros materiais plásticos.

A utilização do PEAD cresce a cada dia em razão dos grandes benefícios que proporciona. Algumas características deste material é:

- Elevada resistência ao impacto e a abrasão;
- Grande resistência química (praticamente imune à temperatura ambiente);
- Atóxico (excelente para transporte de água potável e alimentos);
- Impermeável;
- Flexibilidade (pode ser fornecido em bobinas e diminui peças no campo);
- Leveza (densidade aproximada 0,95 g/cm 3);
- Imune às corrosões química e galvânica;
- Sistemas de união soldáveis ou por juntas mecânicas resistentes à tração;
- Reduzido número de juntas;
- Excelentes características hidráulicas (C = 150) e baixíssimo efeito de incrustações;
- Propicia maior velocidade de obra (permite uniões/soldagens fora da vala);

3.5.2 PROPRIEDADES DO PEAD

As propriedades gerais do polietileno de alta densidade são apresentadas na Tabela 1. Enquanto as propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e pelo peso molecular do polímero, as propriedades mecânicas sofrem uma forte influência do peso molecular, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação.

Tabela 1: Propriedades gerais do polietileno de alta densidade. FERNANDA (2003)

Propriedades	Altamente linear	Baixo grau de ramificação
Densidade, g/cm³	0,962 - 0,968	0,950 - 0,960
Índice de refração	1,54	1,53
Temperatura de fusão, °C	128 - 135	125 - 132
Temperatura de fragilidade, °C	-140 - -70	-140 - -70
Condutividade térmica, W/(m.K)	0,46 - 0,52	0,42 - 0,44
Calor de combustão, kJ/g	46,0	46,0
Constante dielétrica à 1 MHz	2,3 - 2,4	2,2 - 2,4
Resistividade superficial, Ω	10^{15}	10^{15}
Resistividade volumétrica, Ω.m	1017 - 1018	1017 - 1018
Resistência dielétrica, kV/mm	45 - 55	45 - 55
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
No ponto de ruptura	50 - 900	50 - 1200
Dureza		
Brinell, MPa	60 - 70	50 - 60
Rockwell	R55, D60 - D70	
Resistência ao cisalhamento, MPa	20 - 38	20 - 36

O peso molecular tem influência sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra. O PEAD de baixo peso molecular é frágil e quebra sob baixas deformações, sem desenvolver “pescoço” no ensaio de tração.

Um aumento no teor de ramificações reduz a cristalinidade e é acompanhado por variação significativa das características mecânicas, uma vez que causa um aumento no alongamento na ruptura e uma redução da resistência à tração (SILVA et al., 2011).

3.5.3 APLICAÇÕES DO PEAD

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de polímeros, abrangendo os processos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção.

O PEAD é bastante aplicado em produtos obtidos através do processo de moldagem por sopro, tais como, garrafas de leite e outras bebidas não carbonatadas, além de tambores, reservatórios de combustível para automóveis, brinquedos e produtos domésticos, entre outros. Devido ao fato de o PEAD possuir boa resistência físico-química, o mesmo é igualmente utilizado para a embalagem de muitos produtos químicos domésticos e industriais, como por exemplo, detergentes, cloro e ácidos (http://www.techduto.com.br/pead/).

O PEAD também pode ser injetado para moldar itens como caixas, pallets, embalagens, produtos domésticos e brinquedos. Além disso, ele também pode ser extrudado (extrusão) para a produção industrial de canos de água, canos de gás natural e de dutos de irrigação, além de tubos corrugados, dutos para sistemas de drenagem e de esgotos, e canos condutores de cabos elétricos e de telecomunicações (http://www.techduto.com.br/pead/).

3.6 MATERIAIS COMPÓSITOS

A fabricação de compósitos tem como objetivo obter um novo material com propriedades superiores aos materiais de origem, sendo comum o enfoque em excelentes propriedades mecânicas e baixa massa específica. Um compósito focado em resistência mecânica pode ser definido como a combinação de duas ou mais fases macroscopicamente distintas, as quais atuarão como reforço ou matriz, como pode ser observado na Figura 13.

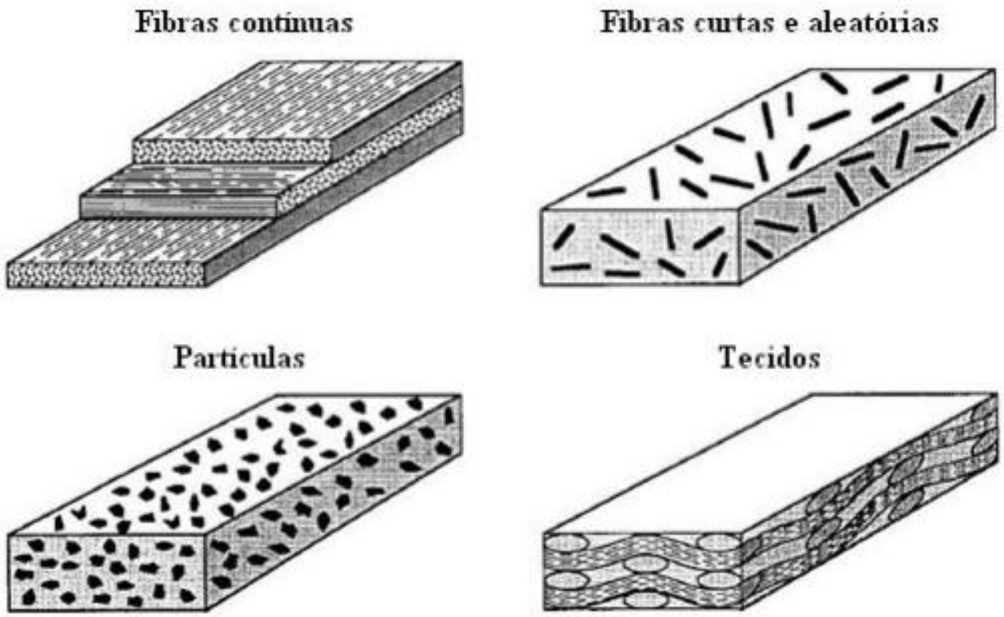


Figura 13: Algumas configurações de compósitos de matriz polimérica. **Fonte:** Adaptado de KUTZ, 2006.

O reforço pode apresentar diversas geometrias, sendo mais utilizado fibra, partícula e tecido. Estes componentes podem ser introduzidos na matriz de várias maneiras, por exemplo, fibras aleatoriamente distribuídas ou orientadas em uma direção de interesse. Esse é o componente responsável por fornecer resistência mecânica ao compósito. Por outro lado, a matriz envolverá o reforço permitindo estabilidade mecânica e distribuição de carga no corpo (LEVY NETO; PARDINI, 2006).

Existem diversos fatores que interferem nas propriedades de um compósito, dentre eles destacam-se a natureza de cada fase, assim como a sua proporção, geometria e orientação. Por exemplo, um compósito de matriz epoxídica reforçada com fibras longas pode apresentar anisotropia em suas propriedades dependendo da orientação das fibras. De forma similar, a variação das propriedades também está relacionada com a geometria e o teor de fibras no compósito (LEVY NETO; PARDINI, 2006).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No capítulo quatro serão descritos os materiais e os métodos utilizados para a realização deste trabalho, bem como as técnicas de preparação e caracterização do material utilizado.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 CASCA DE ARROZ

A casca de arroz (CA) que foi 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 foi caracterizada durante o desenvolvimento deste trabalho.

4.1.2 REAGENTES QUÍMICOS

No primeiro momento, para obtenção da celulose foi utilizado ácido acético, ácido nítrico e água destilada para o procedimento do tratamento alcalino. Hipoclorito de Sódio foi utilizado como agente de branqueamento ainda no processo de obtenção da celulose. Já em um segundo momento, para a obtenção da nanocelulose, foi utilizado ácido sulfúrico, enquanto era realizado a hidrólise ácida.

Para as caracterizações químicas foi utilizado hidróxido de sódio, água destilada, ácido acético, clorito de sódio, ácido sulfúrico, tolueno e etanol. Todos os produtos químicos foram adquiridos na G Gotuzzo e foram utilizados sem purificação adicional.

4.1.3 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

O polímero utilizado neste trabalho foi o polietileno de alta densidade (PEAD), conhecido comercialmente como PEAD IG58, fornecido pela Petroquímica Braskem S/A. Segundo o fabricante este polímero apresenta densidade de 0,956 g/cm^3 e índice de fluidez de 50 g/10 min.

4.2 OBTENÇÃO DE CELULOSE

A extração da celulose a partir da casca de arroz foi realizada através de um processo que envolveu duas etapas: tratamento alcalino e branqueamento da casca de arroz.

4.2.1 TRATAMENTO ALCALINO

O tratamento alcalino foi realizado para purificar a celulose, removendo a lignina e a hemicelulose das fibras de casca de arroz. A casca de arroz moída foi tratada com uma solução de ácido acético, ácido nítrico e água destilada. A mistura foi transferida para um balão de fundo redondo e o tratamento foi realizado à temperatura de 80ºC, durante 4 h, em um agitador magnético (Figura 14). Após, a solução foi filtrada e lavada várias vezes com água destilada, até atingir pH neutro.

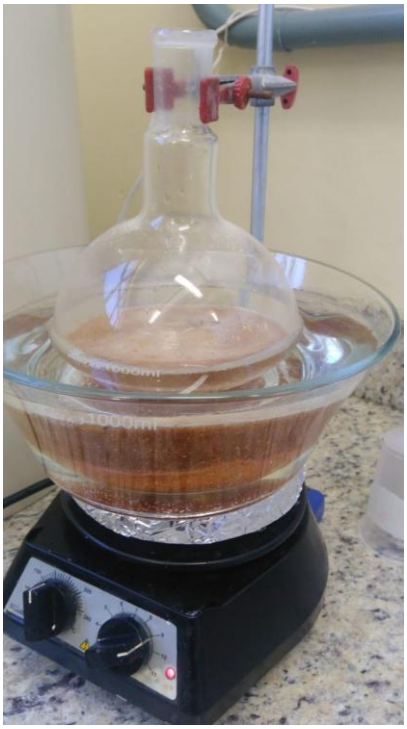
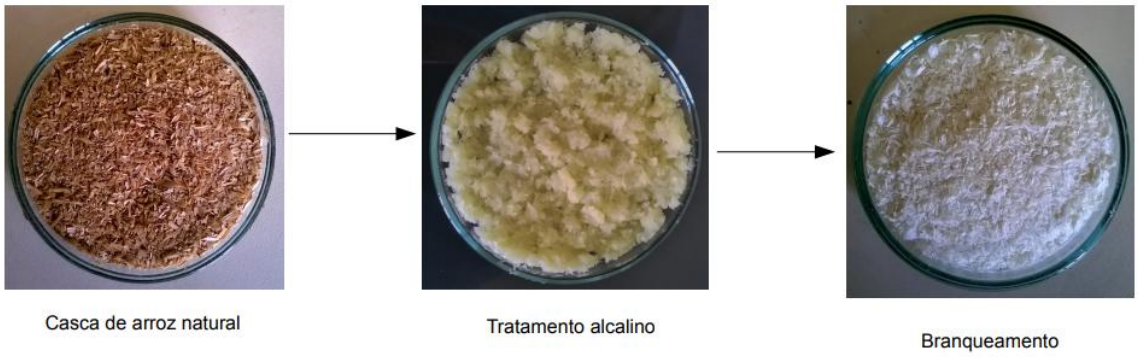


Figura 14: Tratamento alcalino. (Autoria Própria)

4.2.2 PROCESSO DE BRANQUEAMENTO

Após o tratamento alcalino, realizou-se o processo de branqueamento. Para isto, a casca de arroz foi adicionada em uma solução de hipoclorito de sódio, mantendo-se nesta solução por um período de 24 horas. O material resultante foi filtrado e também lavado com água destilada até atingir pH neutro. Em seguida, foi seco em estufa a 60ºC por 24 horas, para retirada de umidade.

A Figura 15 apresenta as etapas envolvidas no processo de obtenção da celulose. A Figura 15(a) mostra a casca natural antes de se iniciar o processo. Logo após o tratamento alcalino (Figura 15b) ela já tem uma coloração amarelada e a textura diferenciada e, pôr fim, a celulose obtida após o processo de branqueamento (Figura 15c), com a remoção da lignina e hemicelulose.



(A) (B) (C)

Figura 15: Etapas do processo de obtenção da celulose a partir da casca de arroz. (A) Casca de arroz; (B) Tratamento Alcalino e (C) Branqueamento. (Autoria Própria)

4.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS PEAD/CELULOSE

Para a obtenção dos compósitos foi utilizado o método de mistura no estado fundido. Para isto, foi utilizada uma extrusora de rosca simples instalada no laboratório de Materiais Poliméricos do curso de Engenharia de Materiais. Foi utilizado um perfil de temperatura de 110°, 160° e 210°C correspondente as zonas 1, 2 e 3 respectivamente. Os materiais compósitos foram preparados com 5, 10 e 15% em massa de celulose. O

PEAD puro também foi processado nas mesmas condições para efeitos de comparação.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para caracterização da casca de arroz bem como da celulose, foram realizadas as seguintes caracterizações: caracterização da composição química da celulose, difração de raio-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Já os compósitos foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC- differential scanning calorimetric).

4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Foi realizada a caracterização química da celulose obtida para assim avaliar a pureza da mesma. A composição química da casca de arroz em cada estágio de tratamento foi determinada de acordo com os métodos relatados pela Associação Técnica de Indústria de Celulose e Papel (TAPPI). Os teores de celulose e hemicelulose foram acessados de acordo com TAPPI padrão T203 OS-74, enquanto o conteúdo de lignina foi medido de acordo com TAPPI padrão T222 OS-83.

Foi determinado o teor de umidade, a porcentagem de extraíveis, teor de lignina, porcentagem de holocelulose, hemicelulose e celulose. Para assim saber a porcentagem de celulose que foi extraída da casca de arroz. Essas caracterizações ocorreram nos laboratórios da Engenharia Industrial Madeireira e no Laboratório de Materiais Poliméricos da Engenharia de Materiais.

4.4.1.1 UMIDADE

A umidade natural da celulose foi determinada através da diferença de peso da celulose. Inicialmente, as placas de petri que foram utilizadas foram lavadas e secas em estufa por 24 horas, a 105ºC, logo após foram armazenadas no dessecador por 2 horas

até ficarem em temperatura ambiente e por fim foram pesadas. Em seguida, foi acrescentada à placa 2 gramas de celulose e anotou-se o peso. A placa com a celulose foi colocada em estufa utilizando as mesmas condições descritas para a placa de petri sem a celulose. Após secagem pesou-se novamente a placa e anotou-se novamente o peso para avaliar a porcentagem de umidade. Foi usada a seguinte fórmula para calcular a umidade:

$$\% \text{ Umidade} = \frac{\text{Peso da amostra inicial} - \text{Peso da amostra final}}{\text{Peso da amostra inicial}} \times 100$$

A análise foi realizada em triplicata e foi retirado uma média.

4.4.1.2 EXTRAÍVEIS

O material que foi utilizado nesta etapa foi lavado e seco na estufa a 60ºC por 24 horas antes de ser realizado o procedimento. Após processo de secagem pesou-se 4 gramas de celulose em um cartucho e o material foi colocado em um conjunto de Soxhlet. Adicionalmente, preparou-se uma solução de tolueno e etanol em um balão de fundo redondo e esta solução também foi levada ao equipamento, conforme mostra Figura 16. Feito isto, realizou-se o processo de ebulição, na temperatura de 80ºC por um período de 6 horas. Passado o tempo, deixou-se a solução evaporar e a amostra foi seca em estufa a 105ºC por 24 horas. Por fim, a amostra foi armazenada em dessecador até atingir a temperatura ambiente e em seguida foi realizada a pesagem. Foi usada a seguinte fórmula para calcular os extraíveis:

$$\% \text{ Extraíveis} = \frac{\text{Peso da Amostra inicial} \times \frac{(100 - \%\text{ umidade})}{100} - \text{Peso da amostra final}}{\text{Peso da Amostra Inicial} \times \frac{(100 - \%\text{ umidade})}{100}} \times 100$$

A análise foi realizada em triplicata e foi retirado uma média.

Figura 16: Conjunto Soxhlet. (Autoria Própria)

4.4.1.3 LIGNINA

O material que foi utilizado nesta etapa também foi lavado e seco na estufa a 60ºC por 24 horas antes de ser realizado o procedimento. Foi preparada uma solução contendo 1 grama de amostra livre de extrativos e 15ml de ácido sulfúrico 72%. A solução foi armazenada e após 2 horas foi misturada com 560ml de água destilada, em seguida levada para ebulição, em temperatura de 80ºC, com refluxo por um perído de 4 horas. Passado o tempo, foi realizado processo de filtragem utilizando um filtro número 3 e lavou-se o material obtido com água destilada aquecida até chegar ao pH neutro. Terminando a filtragem o material foi seco em estufa a 105ºC por 24 horas. Foi utilizada a seguinte fórmula para calcular a porcentagem lignina:

$$\% \text{ Lignina} = \frac{\text{Peso da Amostra final}}{\text{Peso da Amostra final livre de extrativos}} \text{ X } (100 - \% \text{ estraiveis})$$

A análise foi realizada em triplicata e foi retirado uma média.

4.4.1.4 HOLOCELULOSE

O material que foi utilizado nesta etapa do trabalho também foi submetido inicialmente a processo de secagem utilizando o mesmo procedimento que foi descrito nos itens 4.4.1.2 e 4.4.1.3. Após secagem, pesou-se 2,5 gramas de amostra livre de extraíveis e colocou-se em um erlenmeyer juntamente com 80ml de água destilada aquecida. Em seguida o erlenmeyer foi levado a um banho termostato, a 70ºC, fechando a boca do erlenmeyer para não evaporar a solução. Foi adicionado 0,5ml de ácido acético e 2,6ml de clorito de sódio 25% a cada hora, durante um período de 6 horas. Após isso, a amostra foi mantida no banho termostato por 12 horas a uma temperatura de 60ºC. Por fim, foi realizado processo de filtragem utilizando um filtro número 2 e lavou-se o material obtido com água destilada aquecida até atingir pH neutro. Secou-se o conjunto na estufa por 24 horas para assim ser pesado. Foi utilizada a seguinte fórmula para calcular a holocelulose:

$$\% \text{ Holocelulose} = \frac{\text{Peso da amostra final}}{\text{Peso da Amostra inicial livre de extrativos}} \times (100 - \% \text{ estraiveis})$$

Assim como para determinação da porcentagem de lignina e extraíveis a análise foi realizada em triplicata e foi retirado uma média.

4.4.1.5 CELULOSE

Para a determinação da porcentagem de celulose pesou-se 2 gramas da holocelulose e misturou-se com 10 ml de hidróxido de sódio 17,5% (NaOH). O experimento foi realizado de modo que a cada 5 minutos acrescentava-se mais 5ml de NaOH, totalizando 25ml. Após isto, deixou-se a solução repousar por 30 minutos e adicionou-se 33 ml de água destilada sob agitação, em seguida a solução foi deixada em repouso por mais uma hora. Por fim, realizou-se a filtragem e lavou-se o material obtido com 100 ml de hidróxido de sódio 8,3% e com água destilada aquecida.

Adicionou-se a amostra 15ml de ácido acético 10% e posteriormente lavou-se novamente com agua destilada, até atingir pH neutro. Foi utilizada a seguinte fórmula para calcular a celulose:

$$\% \text{ Celulose} = \frac{\text{Peso da amostra final}}{\text{Peso da Amostra inicial Holocelulose}} \quad (\% \text{ Holocelulose})$$

As análises também foram realizadas em triplicata.

4.4.1.6 HEMICELULOSE

O conteúdo da hemicelulose se obtém com a diferença entre a porcentagem de holocelulose e de celulose calculados anteriormente.

$$\%\text{Hemicelulose} = \%\text{Holocelulose} - \%\text{ Celulose}$$

4.4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos usando um Espectrômetro do tipo FTIR-ATR da marca Shimadzu modelo IR Prestige 21, que se encontra no Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais (CDC-Bio), localizado na Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas. As amostras foram finamente moídas e a mistura foi então comprimida na forma de pastilhas. A leitura foi realizada entre os números de onda 400-4000 cm^{-1}.

4.4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difração de raios-X foi usada para determinar a cristalinidade das fibras de casca de arroz antes e após diferentes tratamentos. As análises de DRX foram realizadas utilizando-se um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação de

CuKα (Θ = 1,542 Å), operando a 40KV e 40mA. A varredura foi realizada na faixa de 2Θ entre 10 e 50°, a uma taxa de 1º/min.

4.4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Na análise termogravimétrica a variação da massa pode ser definida em função da temperatura e/ou do tempo, já que, a amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura. Assim, é possível conhecer as mudanças que o aquecimento pode ocasionar na massa de determinadas substâncias, possibilitando estabelecer a faixa de temperatura em que as mesmas alcançam uma composição química fixa, definida e constante. Bem como, a temperatura em que iniciam o processo de decomposição, perda de umidade, oxidação e combustão (CANEVAROLO, 2006).

A estabilidade térmica da celulose foi avaliada através de ensaios de análise termogravimétrica (TGA), para isto, foi utilizado um equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q50. Para a realização dos ensaios utilizou-se uma taxa de aquecimento de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 800°C, sob atmosfera de N_2. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros (TecPBio) da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP).

4.4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCAL

Outra técnica de caracterização térmica aplicada foi a calorimetria exploratória diferencial (DSC). O equipamento utilizado foi da marca TA Instruments, modelo Q2000, 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 10ºC/min, permanecendo nesta temperatura por 3 minutos. Logo, após foram resfriadas até 30ºC a uma taxa de 10ºC/min para a determinação da temperatura de cristalização (Tc) e novamente foram aquecidas até 200°C a uma taxa de 10ºC/min. Para a realização das análises foram utilizados os termogramas do segundo aquecimento por não possuírem influência da história térmica das amostras. Estas análises foram realizadas no laboratório de materiais poliméricos do DEMa/UFSCar. Esta técnica é utilizada para medir a diferença de energia entre uma amostra e um

material de referência em função de aquecimento ou resfriamento sob atmosfera controlada. Com esta técnica, é possível determinar as temperaturas de transição vítrea (Tg), de fusão cristalina (Tm), de cristalização (Tc), entalpia de cristalização (ΔHc) e também o grau de cristalinidade (Xc) da matriz polimérica pura e quando reforçada.

4.4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Com a microscopia eletrônica de varredura foi possível avaliar a superfície da casca de arroz e também da celulose obtida no presente trabalho. As amostras foram avaliados em um equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550, localizado no laboratório Novonano.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE

A composição química da celulose foi determinada após o branqueamento. As composições da casca de arroz variaram de amostra para amostra e esta diferença depende do tipo de arroz, clima, condições geograficas, preparação de amostras e método de análise (SPENCE et al., 2011).

Após tratamento químico, o conteúdo de celulose continuamente aumentou como esperado, comparado a casca de arroz utilizada como matéria-prima. Pode-se analisar que o tratamento alcalino foi eficiente, tratando-se da remoção parcial da hemicelulose, que diminuiu de 39% em peso para 14% em massa após o tratamento. Quase todo o conteúdo de sílica foi removido durante o tratamento alcalino. O teor de lignina manteve-se praticamente constante. Com o tratamento de branqueamento foi possível obter 95% de celulose da casca de arroz trabalhada, como mostra na tabela 2.

Tabela 2: Porcentagem dos contituintes da casca de arroz. (Autoria Própria).

Constituintes da Casca de Arroz	Valores
Extraíves	2,35
Lignina	1,7
Holocelulose	1,07
Celulose	94,77%

5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 17 mostra os espectros de FTIR registrados para a casca de arroz pura, após o tratamento alcalino e para a celulose obtida após o processo de branqueamento. Para a celulose é possível observar uma banda em aproximadamente 3335-3000 cm^{-1} que correspondem aos grupos C-H e O-H. O pico em torno de 1642 cm^{-1} corresponde à eliminação da lignina. O pico localizado em torno de 1133 cm^{-1} no

espectro da amostra de celulose representa mudança na simetria do grupo C-H (MARIN et al., 2015).

Estes resultados mostram que a casca de arroz pura e logo após sofrer as alterações na estrutura mantém os picos nas faixas de 3335, 1642 e 1133 cm^{-1}. Ainda indicam que o componente celulose não foi removido após os tratamentos químicos realizados na casca de arroz.

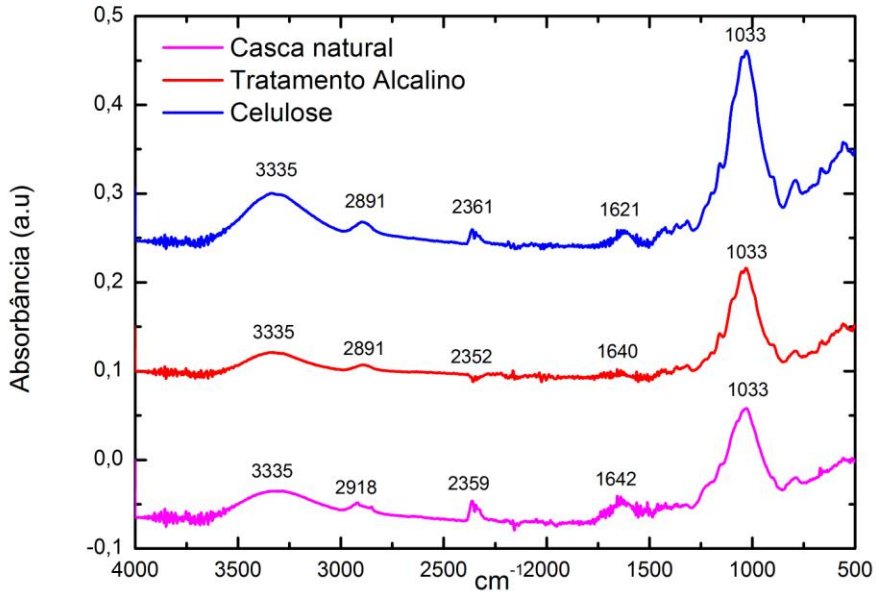


Figura 17: Espectros de Infravermelho obtidos para a casca de arroz e para a celulose (Autoria Própria).

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Figura 18 apresenta os resultados de difração de raios-X para a casca de arroz pura, após os processos de tratamento alcalino e branqueamento. A celulose possui estrutura cristalina diferente da casca de arroz, que é de natureza amorfa.

A celulose apresenta estrutura cristalina devido as pontes de hidrogênio que este material é capaz de formar na sua estrutura e também devido às forças de Van der Waals existentes entre as moléculas. Através dos difratogramas de DRX destas três amostras percebe-se que houve alteração da estrutura cristalina da casca de arroz, com possível remoção de materiais amorfos não celulósicos.

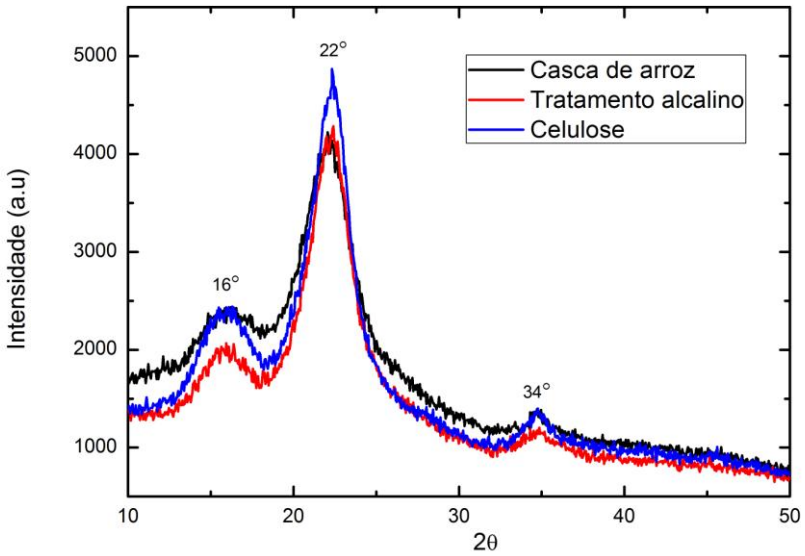


Figura 18: Difração de Raios-X da casca de arroz e da celulose**. (**Autoria Própria)

Como podemos analisar na figura acima a casca de arroz e a celulose possuem os mesmos picos, mas com diferentes intensidades. O pico em torno de 22º aparece com maior intensidade para a amostra de celulose. Além disso, verifica-se a presença de dois picos menores nas amostras, um em aproximadamente 16º e outro em aproximadamente 34º. Estes dois picos menores também foram um mais intensos para a amostra de celulose.

5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da

temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão, decomposição, etc (CANEVAROLO, 2006).

Os macrocomponentes que constituem a biomassa (hemicelulose, celulose e lignina) possuem comportamentos térmicos diferentes e, a partir das análises termogravimétricas, é possível compreender melhor os efeitos da temperatura no processo de degradação.

Moon et al. (2011) reportaram que em atmosfera inerte a hemicelulose e a lignina são os primeiros a se degradar, por volta dos 200°C, sendo que a lignina persiste até a temperatura de 700°C, enquanto que a hemicelulose se decompõe completamente aos 315°C. A celulose vai de 315°C até 400°C.

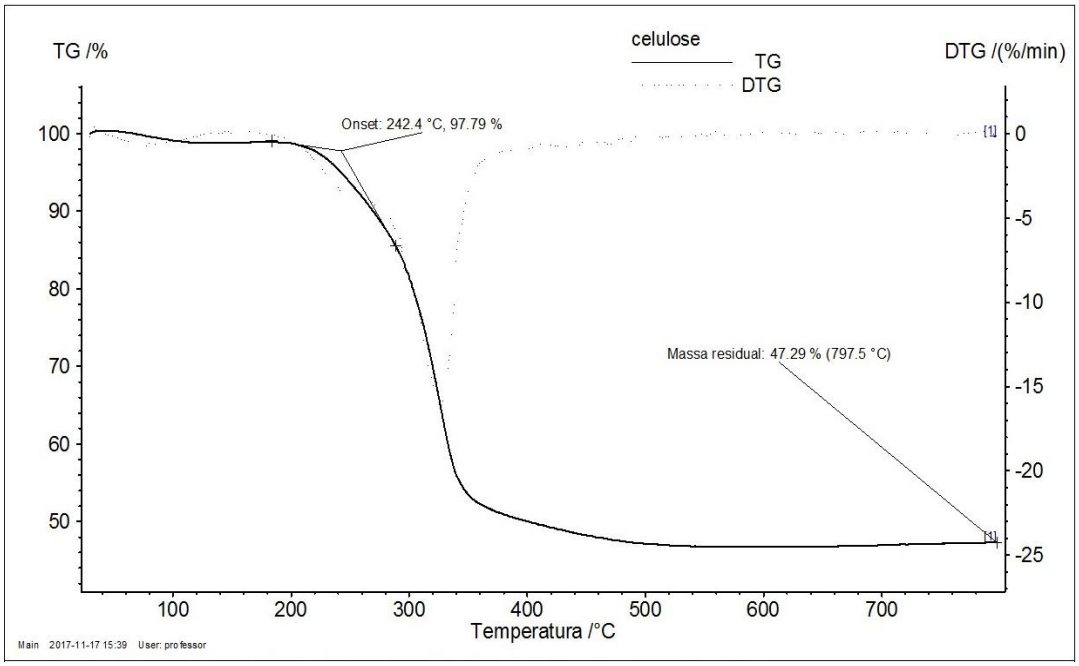


Figura 19: Análise Termogravimétrica da Celulose Obtida. (Autoria Própria).

A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de analisar a degradação térmica da celulose, já que a mesma seria incorporada ao polímero e processados na extrusora com elevada temperatura.

No gráfico da Figura 19, verifica-se que a perda de massa da celulose inicia-se em 242º C, sendo esta a temperatura de perda de massa inicial. De acordo com a norma ASTM E 2550-11, a *Ti* (Temperatura inicial) é a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa para um determinado conjunto de condições experimentais. Sendo assim, essa temperatura corresponde a temperatura que a celulose suporta antes de começar a perder massa.

A *Tf* (Temperatura final) é a maior temperatura indicando que o processo responsável pela variação de massa foi concluído, na temperatura de 797,5º C foi concluído o ensaio, sendo a temperatura final que a celulose foi submetida. Além disso podemos analisar no gráfico que a celulose teve uma perda de massa de mais de 50%, chegando ao final da análise com 47,29% de massa residual. Conforme já comentado no parágrafo anterior em 242º C a celulose começa a perder massa e verifica-se uma queda constante, a partir de aproximadamente 400º C a variação de massa se mantém constante até o fim da análise.

A partir destes resultados foi possível concluir que a celulose obtida poderia ser utilizada como carga em uma matriz de PEAD, uma vez que este polímero é processado em temperaturas inferiores a 242ºC, aproximadamente 140ºC. Assim seria possível fundir o PEAD e a celulose não sofreria decomposição.

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VAREDURA

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da celulose podem ser observadas na Figura 20.

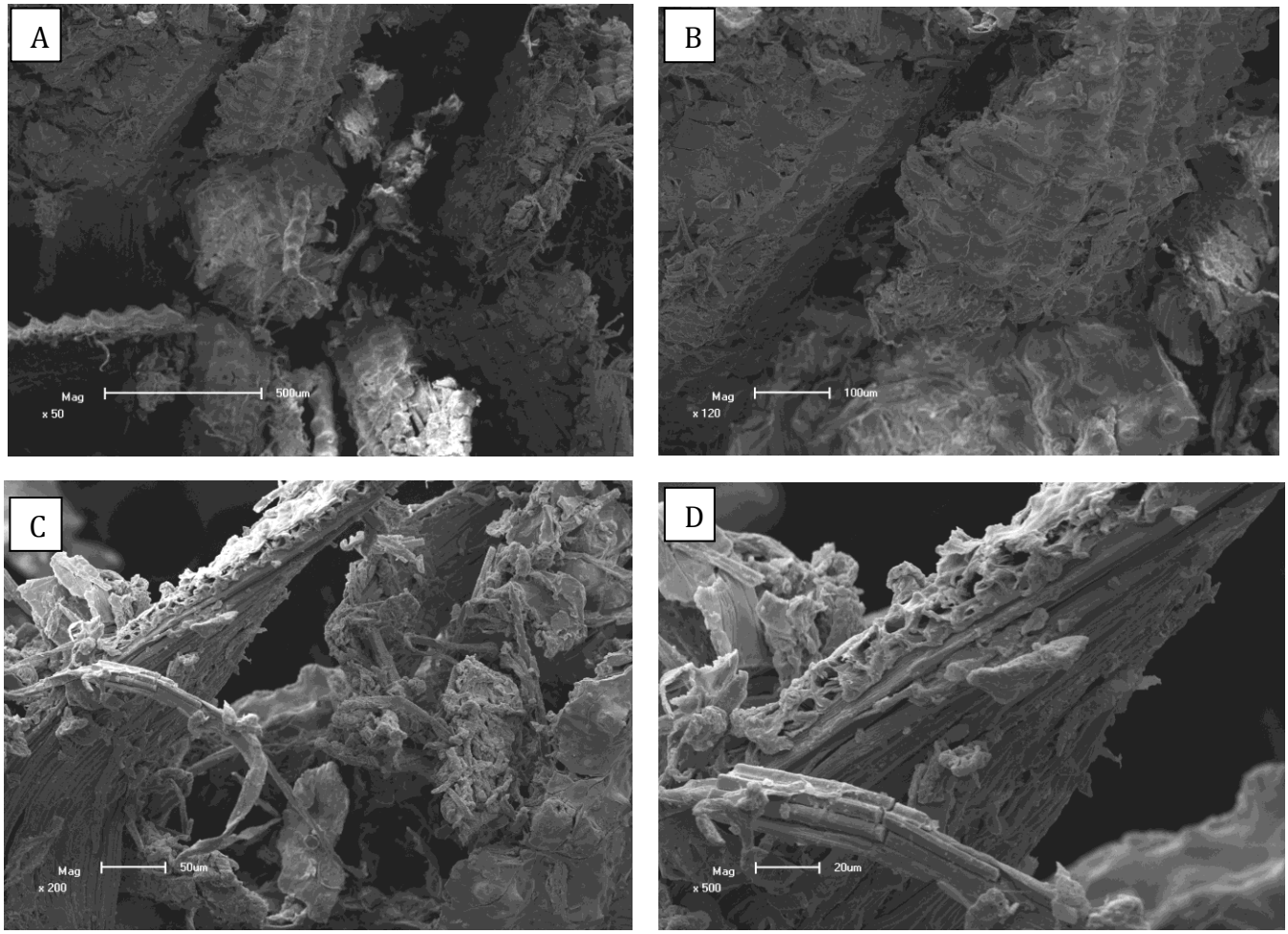


Figura 20: Micrografias obtidas por MEV para a celulose. (Autoria Própria).

Para verificar o aspecto morfológico da celulose extraída da casca de arroz, foram realizadas análises de micrografia eletrônica de varredura, conforme mostra as imagens acima. Na micrografia da celulose observa-se uma superfície característica de material lignocelulósico, bastante fibrosa e regular.

5.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

As mudanças nas transições térmicas do PEAD e dos compósitos com matriz de PEAD foram verificadas através dos resultados obtidos pelas curvas térmicas de DSC, como pode ser observado na Figura 21.

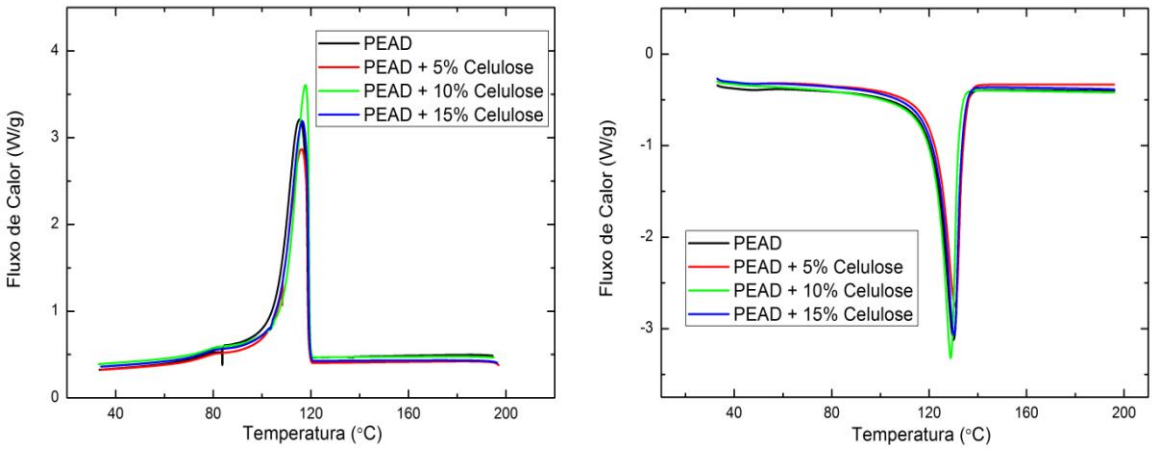


Figura 21: Termogramas de DSC do PEAD puro e dos compósitos com diferentes teores de celulose. (a) aquecimento e (b) resfriamento. (Autoria Própria)

A Figura 21 apresenta os termogramas de aquecimento e o segundo de resfriamento do PEAD puro e do compósito PEAD com 5%, 10% e 15% de celulose. É possível observar que a temperatura de cristalização não sofre alteração com a presença da celulose, uma vez que o valor encontrado foi praticamente o mesmo, de aproximadamente 130ºC. Efeito semelhante foi observado para a temperatura de fusão (Tm), os valores de Tm encontrados para o PEAD e mistura PEAD/celulose, onde os valores do PEAD com PEAD/celulose 5% e 15% foram semelhantes com 118,5ºC, já com 10% de celulose aproximadamente 120ºC.

A análise das curvas permitiu observar que para todos os sistemas não ocorreram mudanças significativas na temperatura de fusão cristalina (Tm) do polímero.

6 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Os métodos testados para extração de celulose se mostraram bastante eficientes em extrair da casca de arroz uma celulose de alta pureza e grande área de superfície. Através dos resultados obtidos pelas análises de FTIR e DRX pode-se concluir que a celulose obtida é compatível com os resultados encontrados na literatura e com o resultado da análise de TGA foi possível concluir que a celulose se mantem estável termicamente durante o processamento dos compósitos.

Este trabalho ainda encontra-se em fase de desenvolvimento, no momento estão sendo obtidas as nanoceluloses, as quais serão em seguida caracterizadas e incorporadas na matriz de PEAD, utilizando para isto uma extrusora de rosca simples acoplada a uma matriz plana, para que seja possível obter filmes planos utilizando estes compósitos. As medidas de permeabilidade serão utilizadas para avaliar os efeitos de barreira dos nanocristais à passagem de gases (O_2, CO_2) e vapor de água. Os nanocristais de celulose dificultam a permeabilidade de pequenas moléculas através do filme polimérico, devido ao efeito de tortuosidade que estes materiais provocam quando estão dispersos na matriz polimérica. Espera-se então obter nesta etapa do projeto um filme com boas propriedades de barreira.

REFERÊNCIAS

Albuquerque, J. A. C. - "**O plástico na prática**" – Ed. Sagra Luzzatto, p.35, Porto Alegre (1999).

AZEREDO, H. M. C. **Nanocomposites for food packaging applications**. Food Research International, Fortaleza, v. 42, p. 1240-1253, 2009.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. **Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications.** Carbohydrate Polymers, 2013. 154-169.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7ª Edição. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CALLISTER, W. D. 2012. **Ciência e engenharia de materias: uma introdução**. Rio de Janeiro - RJ. Oitava edição. Editora LTC.

CANEVAROLO, S. V. J. 2006. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo – SP. Editora Artliber.

CARVALHO, F. S. **Utilização de polietileno de alta densidade (PEAD) no processo de produção ráfia (sacaria agrícola).** São Paulo. CARAVALHO, F. S. 2010. 54p. ("Trabalho de conclusão de curso – Curso de Produção de Plástico").

COLES, R. In: **Food packaging technology**. Blackwell publishing LTD. Oxford, p.1-29, 2003.

CONAB. **Primeiro Levantamento Monitoramento Agrícola**. [s.l: s.n.]. v. 2. 2015

DELGADO, G. C. **Economics and governance of nanomaterials: potential and risks**. Technology in Society, v. 32, n. 2, p.137-144, 2010.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1984

FERNANDA M. B. Coutinho, Ivana L. Mello, Luiz C. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. Santa Maria, 2003.

FERRER, A.; PAL, L.; HUBBE, M., **Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies**, Industrial Crops and Products, 95, 574-582, 2017.

FOLLAIN, N.; BELBEKHOUCHE, S.; BRAS, J.; SIQUEIRA, G.; MARAIS, S.; DUFRESNE, A.; **Water transport properties of bio-nanocomposites reinforced by *Luffa cylindrica* cellulose nanocrystals**, Journal of Membrane Science**,** 427, 218-229, 2013.

GUITIÁN, R – **Plástico Moderno**, p.45, agosto (1995).

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. **Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications**. Chemical Reviews, v. 110, p. 3480-3500, Abril 2010.

HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIAN, A. L.; SAIN, M. **Cellulosic nanocomposites: a review**. Bioresources, v. 3, n. 3, p. 929-980, 2008.

JHON, M.; THOMAS, S. **Biofibres and biocomposites**. Carbohydrate Polymers, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T. **Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials**. Angewandte Chemie, v. 50, p. 5438-5466, 2011.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. 142 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. **Cellulose Nanocrystals and Related Nanocomposites: Review of some Properties and Challenges**. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, n. 52, p. 791-806, 2014.

MARIN, D. C. et al. **Revalorization of rice husk waste as a source of cellulose and silica**. Fibers and Polymers, v. 16, n. 2, p. 285–293, 2015.

MOON, R. J; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. **Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites**. Chemical Society, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

NASCHIE, M. S. E. **Nanotechnology for the developing world**. Chaos, Solutions and Fractals, v. 30, n. 4, p. 769–773, 2006.

OKSMAN, K. ETANG, J. A.; MATHEW, A. P.; JONOOBI, M. **Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production**. Biomass & Bioenergy, v. 35, p. 146-152, 2011.

OLIVEIRA, J. T. S.; SOUZA, L. C.; LUCIA, R. M. D.; JÚNIO, W. P. S. **Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira**. Revista Árvore, Viçosa, MG, v. 29, n. 5, p. 819-826, 2005.

OLIVEIRA, C.I.R. **Processamento e caracterização de híbridos de poliestireno, amido e argila organofílica.** 2011. 163p. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. Orientador*:* Cristina Tristão de Andrade.

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

PÉREZ, J.; MUÑOZ-DORADO, J.; RUBIA, T, L.; MARTINEZ, J. **Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview**. International Microbiology, v. 5, n. 2, p. 53-63, 2002.

PERRONE, O. M. et al. **Ozonolysis combined with ultrasound as a pretreatment of sugarcane bagasse: Effect on the enzymatic saccharification and the physical and chemical characteristics of the substrate**. Bioresource Technology, v. 218, p. 69– 76, 2016.

PIMENTA, M.; MELO, C. **Nanociências e nanotecnologia**. Parcerias estratégicas, v. 18, p. 9-21, 2004.

PINEDA, T. et al. **Biotransformação da cinza da casca de arroz em nanopartículas de sílica mediante Fusarium oxysporum**. Revista Materia, v. 17, n. 1, p. 946–954, 2012.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. **Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world**. Progress in Materials Science, v.50, n. 8, p. 972-1079, 2005

RIGO, L. N. **Desenvolvimento e Caracterização de filmes comestíveis**. 2006, 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Ciências Agrárias. URI Campus Erechim, Erechim, RS.

ROSA, C. H. S. S.; **Desenvolvimento e Avaliação das Propriedades de Compósitos de Fosfato de Alumínio Amorfo e Polietileno-*g*-Anidrido Maleico.** 2008. 98p. Dissertação (Mestrado em ciências) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Orientadores: Dilma Alves Costa e Hélio Fernandes Machado Júnior.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. Cell wall chemistry. In: Rowell, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. New York: Taylor & Francis, cap. 3. 2005.

SANDERSON, K. **Lignocellulose: A Chewy Problem**. Nature, v. 474, p. S12-S14, Junho 2011.

SILVA, A. P. O.; MELO, J. V.; MELO, J. L. S.; PEDROZA, M. M. **Remoção de íons chumbo (Pb2+) de efluentes sintéticos através de adsorção em vermiculita revestida com quitosana**. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 01-106, 2011.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. **Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications.** Polymers, v. 2, n. 4, p. 728-765, 2010.

SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F.C.; CARVALHO, R. A.; SOUZA, S. M. A; MONTERREY, E. S. **Elaboração de filmes de proteína para uso como impermeabilizante ou embalagem flexível**. Seminário Internacional – Tópicos Especiais em Ciências e Tecnologia de Alimentos. Instituto de Tecnologia de Alimentos, p. 95-104, 1997.

SCHRAMM, Alexandra Mara. **Inovações no sistema de embalagens nas áreas de nanotecnologia, radiofrequência, design e segurança**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de embalagem) 2012.

SPENCE, K. L.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J.; HABIBI, Y.; PAWLAK, J. J. **A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods.** Cellulose, v.18, p. 1097–1111, 2011.

STELE, W.; SANADI, A. R. **Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps**. American Chemical Society, v. 48, n. 24, p. 11211-11219, 2009.

TEREZA, M. et al. **Produção De Cimento Composto E / Ou Pozolânico**. 2006.

WHITESIDES, G. M. **Nanoscience, nanotechnology and chemistry**. Nanoscience and Chemistry, v. 1, n. 2, p. 172 –179, 2005.

WOLF, L. D. **Pré-tratamento organossolve do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol e obtenção de xilooligômeros**. 2009. 148 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.