

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Centro de Desenvolvimento Tecnológico

Curso de Engenharia de Materiais



Trabalho de Conclusão de Curso

**Avaliação do uso de materiais celulósicos como agente de reforço
em matriz de PP**

Gabriel Monteiro Cholant

Pelotas, 2019

Gabriel Monteiro Cholant

**Avaliação do uso de materiais celulósicos como agente de reforço em
matriz de PP**

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 em Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Amanda Dantas de Oliveira

Co-orientadora: Engenheira Gabriela Escobar Hochmuller da Silva

Pelotas, 2019

Estudo da influência da celulose modificada nas propriedades de compósitos com matriz de PP-

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

Data da Defesa: 11 de Julho de 2019

Banca examinadora:

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

MSc. Gabriela Escobar Hochmuller da Silva (Co-orientadora)
Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. André Ricardo Fajardo
Doutor em Química pela Universidade Estadual de Maringá

MSc. Alexandra Augusta Reichert
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar à Deus, por me fortalecer em toda essa jornada e fazer acreditar que era possível. Minha família por me incentivar e não medirem qualquer esforço para que eu concluísse esse desafio.

À minha orientadora, Profa. Dra. Amanda Dantas, por esses anos de graduação, sempre esteve ao meu lado me incentivando e orientando, com muita dedicação e paciência, sempre disposta ajudar.

Aos meus colegas e amigos do laboratório Labcom, Alexandra, Mariane, Mariana, Paulo Roberto, Jonas e a Gabriela, que dividiram todos desafios e ensinamentos da graduação e puderam me auxiliar durante todo esse período.

Aos colegas do estágio do laboratório LaCopol Andressa, Jaqueline, Juliê, Henrique, Matheus, Rafael e Talita, por suas experiências e ensinamentos no qual agregaram muito em meu conhecimento e também ao Prof. Dr. André Ricardo Fajardo pela disponibilidade em realizar as análises e ter auxiliado no trabalho.

Aos laboratórios, LaCopol, à Central Analítica do Centro de Ciências Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA) e ao (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) e à Engenharia Industrial Madeireira, pelas análises realizadas.

Aos meus amigos de vida, Leonardo, Wendell, Alaf, Vitor, por todos esses anos de amizade e por compartilharem toda essa caminhada.

*“A coragem é a primeira das qualidades humanas, porque é
a qualidade que garante as demais.”
(Winston Churchill)*

Resumo

CHOLANT, Gabriel Monteiro. Avaliação do uso de materiais celulósicos como agente de reforço em matriz de PP. 2019. 47f. Trabalho de conclusão de curso, Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

A fim de reduzir o uso de materiais derivados do petróleo, a utilização de materiais de fontes naturais como reforços em compósitos poliméricos vem sendo estudado e aplicado cada vez mais. O presente trabalho tem como proposta preparar compósitos, incorporando à matriz de polipropileno (PP), a casca do arroz *in natura*, celulose e celulose quimicamente modificada. Com o objetivo de obter uma melhora na adesão interfacial entre a fibra e o polímero, a celulose foi submetida ao processo de modificação. A casca do arroz na forma *in natura* foram submetidas inicialmente a dois processos para obtenção da celulose: o tratamento alcalino e o branqueamento. Logo após, se deu início a modificação da celulose com o ácido carboxílico dodecanóico, afim de aumentar a hidrofobicidade do reforço. As amostras de celulose e também da casca, foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA). Após a obtenção da celulose e sua modificação, a mesma foi incorporada na matriz polimérica de PP, utilizando para isto, o método de mistura no estado fundido. Foram preparados compósitos com 5% em massa de reforço. Em seguida, os materiais compósitos foram caracterizados através de ensaio de tração. Foi possível verificar através das análises de FTIR e DRX a influência da modificação aplicada na celulose, uma vez que se observou uma diminuição dos constituintes não celulósicos e um aumento no índice de cristalinidade. Em relação as análises de TGA, os tratamentos realizados na casca de arroz reduziu a estabilidade térmica. Os ensaios de tração demonstraram maior interação para o compósito de PP com celulose, quando comparado ao PP com casca do arroz e PP com celulose modificada.

Palavras chave: casca do arroz, celulose, polipropileno, compósitos poliméricos.

Abstract

CHOLANT, Gabriel Monteiro. Evaluation of the use of cellulosic materials as reinforcement agents in PP matrix.. 2019. 47f. Completion of course work, Graduation in materials engineering, federal university of Pelotas, Pelotas, 2019.

In order to reduce the use of petroleum derived materials, the use of materials from natural sources as reinforcements in polymer composites has been increasingly studied and applied. The present work proposes to prepare composites, incorporating to the polypropylene (PP) matrix, the fresh rice husk, cellulose and chemically modified cellulose. In order to improve the interfacial adhesion between fiber and polymer, the cellulose was submitted to the modification process. Fresh rice husks were initially subjected to two processes to obtain the pulp: alkaline treatment and bleaching. Soon after, modification of the cellulose with the dodecanoic carboxylic acid was initiated in order to increase the hydrophobicity of the reinforcement. Cellulose and shell samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). After obtaining and modifying the cellulose, it was incorporated into the polymeric matrix of PP, using the melt blending method. Composites were prepared with 5% by weight of reinforcement. Then the composite materials were characterized by tensile testing. It was possible to verify through the FTIR and XRD analysis the influence of the modification applied to the cellulose, since it was observed a decrease of non-cellulosic constituents and an increase in the crystallinity index. Regarding the TGA analyzes, the treatments performed on rice husk reduced the thermal stability. Tensile tests showed greater interaction for the composite of PP with cellulose when compared to PP with rice husk and PP with modified cellulose.

Key words: Rice husk, cellulose, polypropylene, composites polymeric.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática da molécula celobiose.....	16
Figura 2- - Ilustração dos constituintes do Constituintes do grão do arroz	18
Figura 3 - Forma Estrutural da celulose.....	21
Figura 4- Estrutura química do mero do PP	23
Figura 5- Fluxograma das principais etapas para a obtenção dos compósitos	24
Figura 6- Dialise da celulose.....	26
Figura 7- Representação esquemática da reação de esterificação da celulose com ácido dodecanóico	27
Figura 8- Extrusora monorosca.	27
Figura 9- Injetora de bancada.....	28
Figura 10 - Corpos de prova. A) Polipropileno, B) Polipropileno + casca do arroz, C) Polipropileno + celulose, D) Polipropileno + celulose modificada.	28
Figura 11 – Coloração da casca do arroz moída(a)Casca do arroz; (b) após tratamento alcalino e (c) após processo de branqueamento	30
Figura 12 - Espectros de FTIR para casca do arroz, celulose e celulose modificada....	32
Figura 13 - Difractogramas obtidos para casca do arroz, celulose e celulose modificada	33
Figura 14 – Curvas TGA obtidas para casca do arroz,celulose e celulose modificada... ..	34
Figura 15 - Curvas de DTG das amostras	35
Figura 16 - Módulo elástico dos diferentes materiais.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Percentagem de composição química para fibras naturais.....	15
Tabela 2 - Produção do arroz no Brasil (CONAB, 2018).	18
Tabela 3- Principias produtores do arroz safra 2018/19.....	19
Tabela 4 - Rendimento do processo de obtenção da celulose	31
Tabela 5 - Principais bandas na região do infravermelho	32
Tabela 6 - Valores do índice de cristalinidade	33
Tabela 7 - Valores referente a perda de massa em (%), para as amostras	35

LISTA DE ABREVIATURAS

Conab	Companhia Nacional de Abastecimento
DRX	Difração de raios-x
DCC	Dicicloexilcarbodiimina
DMF	Dimetilformamida
DMAP	4- Dimetilaminopiridina
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
PP	Polipropileno
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	12
2.OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Compósitos Poliméricos	14
3.3 Resíduos agroindustriais	16
3.4 Cultivo do arroz	17
3.5 Casca do arroz na obtenção de compósitos	20
3.6 Celulose e derivados	20
3.7 Modificação química de materiais lignocelulósicos e celulose	22
3.8 Polipropileno	23
4.MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 Materiais	24
4.2 Obtenção da celulose a partir da casca do arroz	25
4.3 Modificação da celulose	25
4.4 Processamento dos compósitos	27
4.4.1 Extrusão dos compósitos	27
4.4.2 Injeção dos corpos de prova	27
4.5 Caracterizações	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Obtenção da celulose	30
5.2 Rendimento em massa	30
5.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	31
5.4 Difração de Raios-X (DRX)	32
5.5 Análise Termogravimétrica	34
5.6 Caracterização dos compósitos e do Polipropileno	35
5.6.1 Ensaio mecânico de tração	35
6.CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
ANEXOS	45

1.INTRODUÇÃO

Com à busca de alternativas sustentáveis e com a conscientização ambiental, a incorporação de fibras vegetais a polímeros vem cada vez mais ganhando espaço, devido às inúmeras vantagens como por exemplo o ganho de propriedades ao material, à redução no consumo energético, à redução na poluição, além de dar a oportunidade de dar uma destinação aos resíduos agroindustriais de forma que não prejudique a natureza (LIGOWSKI; SANTOS; FUGIWARA, 2015).

Há diversos trabalhos científicos que abordam a utilização de resíduos agroindustriais na confecção de compósitos poliméricos, com a proposta de utilizar o resíduo como reforço. Com esse cenário a possibilidade de utilizar a casca do arroz é bastante viável, pois esse subproduto originado do beneficiamento do arroz possui um baixo valor no mercado, não sendo aproveitado nem para alimentação dos animais, acabando sendo descartado de forma inadequada (WIEBECK, 2007).

A casca de arroz é um resíduo agroindustrial produzido em grandes quantidades no estado do Rio Grande do Sul sendo esta, constituída com cerca de 35% de celulose na qual pode ser usada como reforço em matrizes poliméricas. Além do mais a celulose tem como vantagens de ser mais leve, mais viáveis economicamente e proporciona uma resistência muito maior quando comparados com os agentes de reforço inorgânicos (KIM H.S.; YANG H.S.; KIM H.J. AND Park H.J, 2004).

Contudo, é preciso garantir que entre o reforço, no caso a celulose, e a matriz ocorra uma boa adesão para que no momento da interação entre as duas fases, a carga seja dispersa de forma homogênea na matriz, não formando aglomerados. Os pesquisadores vem estudando formas alternativas de modificar a celulose com ácidos carboxílicos com objetivo de contribuir positivamente com a interação entre as fases constituintes dos compósitos (GEORGE; SREEKALA; THOMAS,2001).

O principal desafio do uso da celulose como reforço em compósitos está relacionado a sua natureza polar e hidrofílica, enquanto a maioria dos polímeros utilizados como matriz são de natureza apolar, o que ocasiona uma dificuldade na interação entre o reforço e a matriz, originando um compósito com baixo desempenho mecânico.

Pretende-se com este trabalho não apenas a dispersão da celulose na matriz de polipropileno mas também com a modificação da celulose, torna-la compatível com a matriz ou proporcionar um aumento em sua hidrofobicidade de acordo com a característica que planeja obter para o produto final.

2.OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O trabalho desenvolvido tem como objetivo geral obter e caracterizar compósitos de matriz de polipropileno reforçado com casca do arroz na forma *in natura*, celulose e celulose modificada, afim realizar a comparação em relação ao polipropileno puro.

2.2 Objetivos Específicos

- Isolar a celulose da casca do arroz;
- Modificar quimicamente a celulose por meio de uma esterificação com o ácido carboxílico dodecanóico;
- Caracterizar a casca do arroz na forma *in natura*, celulose e celulose quimicamente modificada;
- Preparar os compósitos através do processo de mistura no estado fundido;
- Avaliar as propriedades mecânicas dos materiais compósitos, comparando a influência dos diferentes tratamentos aplicados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Compósitos Poliméricos

Compósitos são materiais constituídos por duas fases, uma denominada matriz (fase contínua) e a outra reforço (fase descontínua ou dispersa). Os materiais compósitos buscam a melhoria de propriedades, tornando o material final com propriedades superiores às propriedades de seus constituintes (CALLISTER, 2012).

Portanto, os compósitos tem como característica combinar as propriedades da matriz com o reforço, visando novas propriedades. Para que isto ocorra alguns fatores devem ser levados em consideração como orientação da fibra, compatibilidade interfacial entre a fase contínua e a fase dispersa, a geometria da fase dispersa, concentração das fases, etc (PARDINI, 2006).

Estudos apontam um alto número de pesquisas relacionadas ao uso de fibras naturais como reforço em matrizes poliméricas, como a proposta apresentada neste trabalho, com a intenção de reduzir o custo do processo e ainda melhorar as propriedades físicas e mecânicas do polímero. Além de reduzir o desperdício das fibras, as quais são muitas vezes descartadas na natureza de forma inadequada.

Para Pereira *et al.* (2015), o uso de fibras de origem vegetais para aplicação em compósitos poliméricos, quando comparadas às fibras de vidro, pode proporcionar como vantagens uma baixa densidade, boa reciclabilidade, biodegradabilidade, baixo custo, além de ser obtida a partir de fontes renováveis.

3.2 Agentes de reforço de origem natural

Dentre as diversas alternativas já existentes para evitar o descarte indevido e o desperdício de subprodutos agroindustriais como casca do arroz, palha do trigo, sabugo do milho, bagaço de frutas, pode-se destacar o uso destes resíduos como reforço em compósitos poliméricos (IBRAHIM *et al*, 2010).

Segundo Giacomini (2003) as fibras de origem vegetal apresentam uma série de vantagens e desvantagens. No aspecto positivo no uso dessas fibras pode-se destacar a sua origem de fonte renovável, possuem boas propriedades mecânicas, baixa densidade (fator importante caso seja utilizada como reforço em compósitos) e baixo custo. Já os aspectos negativos quanto ao uso dessas fibras pode-se citar a necessidade de baixas temperaturas no processamento para evitar a degradação das mesmas e são higroscópicas, sendo necessário que se faça uma secagem prévia das

fibras antes do seu processamento. Outro fator é a incompatibilidade das fibras com os polímeros devido a sua natureza polar e os polímeros em sua maioria são apolares, por isso antes da sua utilização como reforço se faz necessário um tratamento químico.

De acordo com Silva *et al.* (2009) as fibras oriundas de fontes vegetais possuem três principais constituintes em sua composição. A celulose é o constituinte de maior proporção das fibras, podendo variar de 40 à 50%, já hemicelulose possui cerca de 20 à 30% por fim a lignina entre 20 à 28%, o restante fica entre terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, gorduras, entre outros, com uma porcentagem insignificante comparado aos três principais constituintes.

Segundo Simundi, (2017), os materiais de fontes vegetais são caracterizados por possuir domínios cristalinos separados por regiões amorfa, o que torna esses locais mais susceptível ao ataque químico e bioquímico, o nível de intensidade desses domínios varia de acordo com a fonte vegetal a ser utilizada.

A Tabela 1 mostra a percentagem da composição química de diferentes fibras vegetais.

Tabela 1- Percentagem de composição química para fibras naturais.

Material	Percentual da composição química (%)				
	Celulose	Lignina	Hemicelulose	Cinza	Sílica
Casca do arroz	25-35	10-15	20-30	15-20	9-15
Bambu	26-43	21-31	15-26	1.7-5	<1
Bagaço de cana	32-44	19-24	25-35	1.5-5	<4
Sabugo do milho	35-45	5-15	35-45	1-2	<1
Palha do trigo	30-35	16-21	26-32	4.5-9	3-7

(Fonte: Adaptado de Gurgel, 2008)

A celulose é um material macromolecular orgânico responsável pela estrutura esquelética das plantas oferecendo força e estabilidade, é formada por unidades de glicose conectadas através de ligações químicas β 1-4 glicosídicas. Em sua estrutura linear fibrosa apresenta unidades que se repetem denominadas como celobiose, na qual determina interações do hidrogênio. É possível verificar na Figura 1, a molécula de celobiose (KERI *et al.*, 2015).

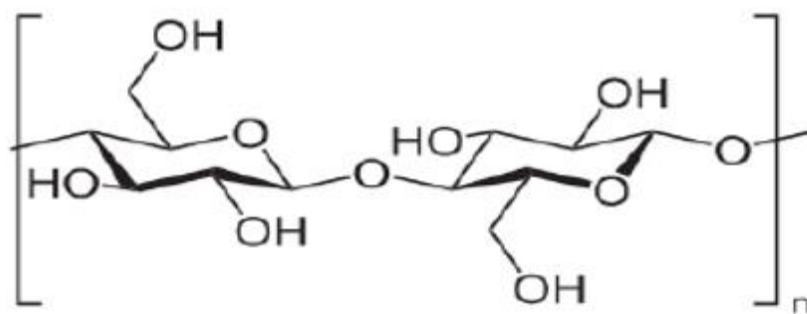


Figura 1- Representação esquemática da molécula celobiose

(Fonte: KERI *et al*, 2015)

A lignina por sua vez é considerada o constituinte mais resistente das fibras vegetais, com isso quanto mais alto for a proporção da lignina menor será o índice de disponibilidade do substrato. A lignina é uma macromolécula formada por um sistema aromático, reticulado, com uma alta massa molar, caracteriza-se por ter natureza amorfa e possui unidades de fenilpropano (ALBINANTE *et al*, 2013).

Para Albinante *et al* (2013), a hemicelulose representa cerca de 1 a 30% em massa das fibras e é composta por uma variedade de moléculas complexas amorfas e de diferentes unidades, dentre elas: β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glicose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-glicurônico ou ácido α -D-4, O-metilglicurônico. Contudo, suas unidades são formadas por cadeias de carbono com grupo hidroxila, com uma exceção para aqueles que podem estar na forma de carbonila ou em ligação hemiacetal, quanto ao caráter da hemicelulose é hidrofílico devidos aos grupos hidroxilas, o que beneficia a sua solubilidade (SILVA, 2014).

3.3 Resíduos agroindustriais

A geração de resíduos agroindustriais é bastante variada, esses resíduos são obtidos no processamento de alimentos, fibras, couro, madeira, produção de açúcar, etc. Porém o grande desafio é quanto a destinação final desses resíduos devido ao elevado potencial poluente (ARAUJO, 2013).

Além desse fator exposto, para Rosa *et al* (2011) a geração desses resíduos pode acarretar perda de biomassa e de nutrientes com grande capacidade de poluir solos e corpos hídricos quando ocorre a lixiviação desses resíduos, originando problemas de saúde pública. Por outro lado, o elevado custo associado ao tratamento, ao transporte e à disposição final dos resíduos gerados tem efeito direto sobre o preço do produto final.

Conforme relatado por Ferreira (2015), o desafio do descarte está na destinação e direcionamento desses resíduos agroindustriais. Partindo para um caminho de preservação dos recursos naturais com intuito de garantir a sua sustentabilidade. A busca por alternativas como, por exemplo, o uso de fibras naturais como reforços em matrizes poliméricas vem ganhando espaço, pois estas fibras se caracterizam por possuírem uma boa resistência a solventes químicos e são biodegradáveis, além disso, o reaproveitamento proporciona a reutilização dos subprodutos de origem vegetal.

Contudo, existem alguns métodos que são considerados inadequados para dar uma destinação final aos resíduos agroindustriais, tais como o uso em ração animal, o despejo em aterros sanitários ou até mesmo como forma de compostagem em lavouras de arroz, originando com isso metano após a decomposição desses resíduos e até mesmo o seu descarte em rios (ZAGO, 2014).

3.4 Cultivo do arroz

O arroz é considerado da família das gramíneas, referente ao gênero *Oryza*, no qual possui diferentes espécies. Sua produção cresce gradativamente a cada ano em todo o mundo por se tratar essencial para a alimentação de diferentes culturas. Na Ásia um percentual correspondente a 60 a 70% do consumo calórico de mais de 2 bilhões de pessoas é proveniente do arroz e seus subprodutos. (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2016).

Em sua estrutura o grão do arroz é constituído por alguns componentes como a sua casca, a qual é constituída pelo pericarpo e telegumento, o qual representam 5-8% da massa do arroz, já a paléa e a lema possuem 20% do peso do grão. O gérmen ou embrião correspondem a 2-3% do arroz. Esses constituintes após passar pelo beneficiamento do arroz serão removidos no processo de descascamento. (WALTER; MARCHEZANI; AVILA, 2008). É possível visualizar na Figura 2 os constituintes do grão do arroz.

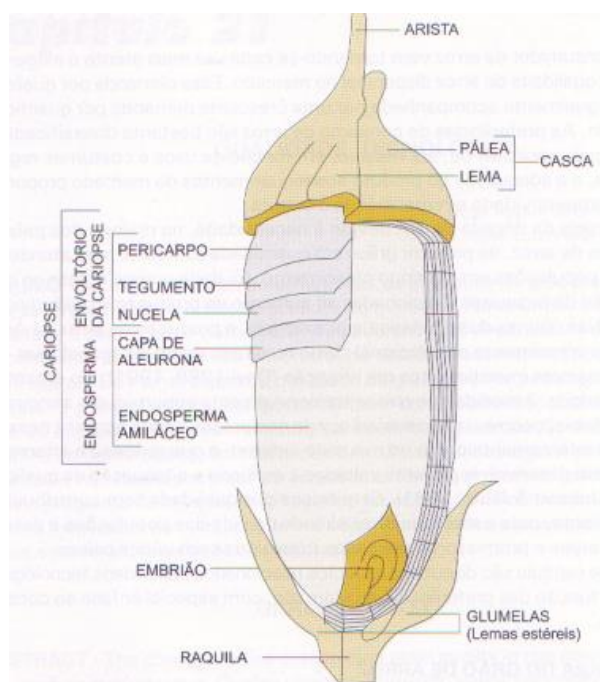


Figura 2- Ilustração dos constituintes do grão do arroz

(Fonte: VIEIRA, RABELO, 2006)

No Brasil a produção do arroz se centraliza em cinco estados, com base nos dados de 2017/18 (Tabela 2) fornecidos pelo ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. O Rio Grande do Sul representa 68,8% de produção nacional, em seguida vem Santa Catarina com 9,8% na produção, já Mato Grosso apresenta 4,1% e com valores menos expressivos vem Maranhão com 2,7% e Tocantins com 6,0% (BRASIL,2018).

Tabela 2 - Produção do arroz no Brasil.

Arroz	Safra 2017/18 (mil toneladas)	%
Produção Nacional	11.532	100
Rio Grande do Sul	7.947	68,9
Santa Catarina	1.135	9,8
Tocantins	688	6,0
Mato Grosso	469	4,1
Maranhão	312	2,7
Total	10.552	91,5

(Fonte: Adaptado Conab, 2018)

De acordo com as projeções do Conab (Companhia Nacional de Abastecimento) (2018), nos últimos anos houve um crescente aumento na produção

do arroz, espera-se com isso alcançar em 2027/28 um valor de 11,9 milhões de toneladas na produção do arroz, e um consumo de 12,2 milhões de toneladas, com projeção de crescimento de 0,4% nos próximos 10 anos. Os especialistas relatam que a produção referente ao arroz pode aumentar no Brasil, caso o país consiga a sua inserção no mercado mundial. Atualmente, cerca de 8% do arroz é exportado. Consequentemente, mais resíduos do subproduto do arroz serão gerados e assim será necessário a busca de alternativas viáveis para a destinação final desses resíduos.

A predominância na produção do arroz ainda é o estado do Rio Grande do Sul, com quase 70% da produção nacional. Esse número expressivo em relação as demais regiões se deve ao fato deste estado proporcionar boas condições climáticas e pelo fator de que as agroindústrias estão localizadas mais próximas da origem da matéria-prima facilitando o transporte e a comercialização desse produto

De acordo com Pereira (2002), no ano de 1904 foi introduzida a primeira lavoura empresarial na cidade de Pelotas, já com mecanismo de irrigação, passando para Cachoeira do Sul e percorrendo outras cidades do estado do Rio Grande do Sul.

O sistema adotado por Pelotas e outras regiões a chamada “irrigação”, consiste em dois mecanismos: por inundação ou por um sistema elétrico. Cerca de 350 hectares com produtividade média de 7.850 Kg/ha no ano de 2015 e 8.639 Kg/ha no ano de 2018. Esses territórios também dispõem de lavouras extensas e com alta tecnologia agregada. Outra técnica utilizada pelos produtores é a rotação da cultura do arroz com a soja, ou plantam essa oleaginosa em áreas antes destinadas ao pousio. (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2015).

A Tabela 3 apresenta as 5 principais cidades produtoras de arroz no Rio Grande do Sul na safra 2018/19.

Tabela 3- Principais produtores do arroz safra 2018/19

Cidade	Área colhida (ha)	Produção (t)	Produtividade (Kg.ha)
São Gabriel	23.380	177.127	7.576
Pelotas	7.177	62.002	8.639
Camaquã	29.589	229.404	7.753
Cachoeira do Sul	24.738	182.022	7.358
Rio Pardo	8.550	57.986	6.782

(Fonte: Adaptado do Instituto Rio Grandense do Arroz - IRGA)

3.5 Casca do arroz na obtenção de compósitos

Como já visto a grande maioria dos subprodutos agroindustriais acabam sendo descartados inadequadamente, o mesmo serve para a casca do arroz. Quando o arroz passa pelo, processo de beneficiamento ocorre a separação do grão com a casca representando cerca de 0,2 e 0,33 Kg da casca do arroz por Kg de arroz colhido. Diante desse contexto, há uma série de pesquisas relacionadas à compósitos poliméricos utilizando a casca de arroz, com intuito de melhorar as propriedades do material e diminuir o custo, dando também uma destinação para esse resíduo (LIM *et al.*, 2012).

Chen; Ahmad; Gan (2016) desenvolveu em seu trabalho materiais compósitos utilizando diferentes teores de casca de arroz como reforço em duas matrizes poliméricas: o polietileno de alta densidade reciclado e o politereftalato de etileno (PET) também reciclado. Os resultados mostraram que a incorporação da casca de arroz nas matrizes proporcionou um aumento na resistência a tração e a flexão, e também uma melhora na estabilidade térmica do material.

Em seus estudos Lai; Han; Yu (2017) criaram compósitos com matriz de epóxi reforçado com a casca do arroz com teores de 50, 60 e 70% em massa, realizando diferentes tratamentos superficiais para a casca do arroz. O primeiro tratamento foi realizado com solução de 6% hidróxido de sódio e o segundo tratamento realizado na casca do arroz foi com 10% de 3-Glicidoxipropil-Trimetoxi-Silano (GPS). No entanto foi avaliado a estabilidade térmica dos compósitos no qual o que apresentou melhor propriedade térmica foi o material que passou pela modificação da casca do arroz com GPS.

A pesquisa de Bilal *et al.* (2014), investigou o comportamento de compósitos com matriz de polietileno de média densidade e utilizou como reforço a casca de arroz. Os autores observaram um aumento das propriedades de resistência à tração e à flexão para os compósitos em relação à matriz, já resistência ao impacto houve uma diminuição.

3.6 Celulose e derivados

A celulose é um polímero natural e o principal componente da madeira. É considerado o composto orgânico mais encontrado na natureza, tem como característica conter tanto regiões cristalinas como regiões amorfas, e por sua

biodegradabilidade. É capaz de ser encontrada em diferentes fontes de origem vegetal como palha da soja, casca do arroz, bagaço de frutas, entre outros (SPADETTI *et al*, 2017).

Esse polímero natural demonstra ter boas propriedades mecânicas, devido a esse fator tem crescido a utilização do mesmo em compósitos. No entanto, o grande desafio é alcançar uma boa dispersão da carga na matriz, uma vez que há pouca afinidade entre a maioria das matrizes poliméricas com a celulose. A utilização da celulose como reforço em polímeros apolares pode gerar alguns problemas relativos a incompatibilidade interfacial, como, por exemplo, a formação de aglomerados de partículas (FREIRE *et al*, 2008).

Sua estrutura fibrosa com alta cristalinidade é devido as ligações de hidrogênio, o que faz com que a celulose apresente uma elevada resistência à tração e ser insolúvel em grande parte dos solventes (SPADETTI *et al*, 2017), conforme pode ser observado na Figura 3.

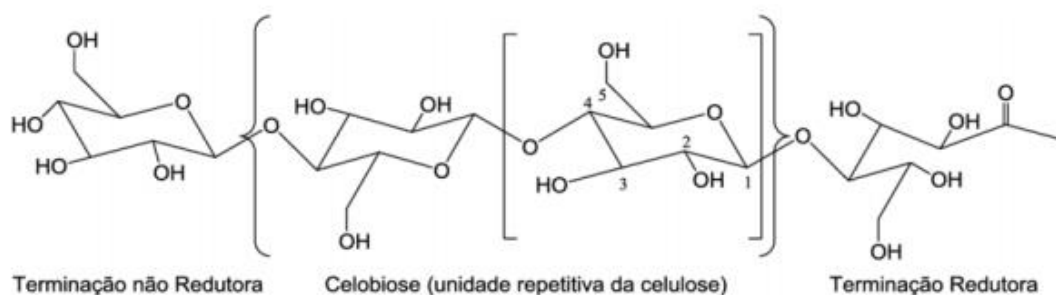


Figura 3 - Forma Estrutural da celulose

(Fonte: SILVA *et al.*, 2011).

A celulose apresenta três principais diferentes polimorfos, devido a variação da interação de hidrogênio e na orientação das cadeias na estrutura da celulose. O polimorfo do tipo I ou (celulose I) é considerada a celulose nativa, que se encontra-se na natureza constituída por uma célula unitária triclinica ou monoclinica. O polimorfo do tipo II ou (celulose II) é obtida através de processos como regeneração e mercerização, se caracteriza por cristalizar na mesma cela unitária monoclinica, de modo que as cadeias de celulose estão orientadas de forma anti- paralela. De acordo com Hon; Shiraishi (1991) a celulose III é obtida através de um tratamento da celulose com amônia, seguido da evaporação da amônia (YOUSSEF;LUCIAN;ORLAND, 2010)

Entre os principais derivados da celulose aplicado industrialmente estão os éteres carboximetilcelulose, metilcelulose, etilcelulose, hidroximetilcelulose e hidroxipropilcelulose. Os esteress de celulose apresentam inúmeras aplicações na

indústria em especial os éteres solúveis em água. O carboximetilcelulose é considerado o mais utilizado na indústria devido a variedade em sua aplicação, bem como agente espessante na industrial de alimentos ou de fármacos.

O éter carboximetilcelulose é um biopolímero solúvel em água e aniônico. Sua obtenção passa por duas etapas, o tratamento alcalino e a eterificação. No tratamento alcalino ocorre o inchamento das fibras de celulose. Na etapa de eterificação a celulose reage com o ácido monocloroacético para finalmente formar a carboximetilcelulose (DAPÍÁ; SANTOS; PARAJO, 2003).

3.7 Modificação química de materiais lignocelulósicos e celulose

Há diferentes tratamentos para modificação de fibras celulósicas com o intuito de alcançar uma boa dispersão das fibras na matriz e, conseqüentemente, melhorar a adesão matriz polimérica/fibra. Dentre eles, pode-se citar os processos químicos que alteram o caráter hidrofílico da fibra para hidrofóbico, sendo este o processo utilizado no presente trabalho.

Método bastante conhecido para modificação de fibras naturais é o tratamento alcalino. O uso de agentes alcalinos para tratamento das fibras é diversificado o que torna o processo mais viável economicamente devido a sua versatilidade e acessibilidade com os agentes. De acordo com a literatura os principais agentes alcalinos utilizados no processo de modificação de fibras naturais são o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de cálcio e hidróxido de amônia, sendo o hidróxido de sódio o mais requisitado (MORADI *et al*, 2013).

O tratamento químico utilizado com reagentes alcalinos na superfície das fibras promoverá uma melhora na aderência mecânica e aumento da rugosidade na superfície das mesmas, gerando um considerável aumento na interação da matriz com o reforço, devido ao processo de ancoragem mecânica na estrutura das fibras. (HAGHIGHI *et al*, 2013).

Segundo Ferreira (2015), existem diferentes agentes modificadores da celulose, por exemplo, anidrido succínico, trietilamina e iodeto de metila, ácido cloroacético, anidrido maleico, dianidrido de EDTA. O dianidrido (EDTA) tem sido implementado como modificador por ser considerado biodegradável, mostrando bastante eficiência em obter materiais com boa capacidade quelante. O dianidrido introduz na fibra, os grupos carboxílicos e amínicos (PEREIRA; GURGEL; GIL, 2010).

3.8 Polipropileno

O polipropileno é um polímero termoplástico, semi-cristalino, com alta rigidez e de baixa densidade. A estrutura química do seu mero pode ser observada na Figura 4. Sua origem se dá a partir da polimerização do gás propeno. Se destaca em relação aos outros polímeros pelo fato de ser mais barato e versátil. (CANEVAROLO, 2006).

É caracterizado por apresentar boa resistência química a solventes polares, alta resistência à fratura tanto por flexão quanto por fadiga, baixa condutividade térmica e elétrica, sensibilidade a luz UV e por possuir caráter hidrofóbico, sendo considerado um material com boa reciclagem. (CALLISTER; RETHWISCH 2012).

O polipropileno geralmente pode atingir 60% de cristalinidade, possuir uma alta resistência ao ataque químico por ácidos, álcalis e sais. Suas propriedades mecânicas dependem do peso e da distribuição molecular, da estrutura da cadeia e do processamento do material. Suas aplicações incluem tanques, embalagens, tubulações, filmes, brinquedos, garrafas, gabinete de televisão, entre outros (VILLANOVA, 2010).

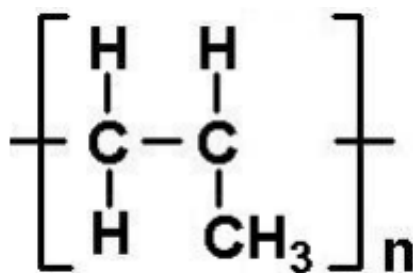


Figura 4- Estrutura química do mero do PP

Fonte: MICHAELI *et al*, 1995.

4.MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item serão abordados os seguintes temas: materiais, procedimentos e caracterizações. Para melhor compreensão das etapas adotadas nesse trabalho é apresentado um fluxograma, conforme mostra a Figura 5.

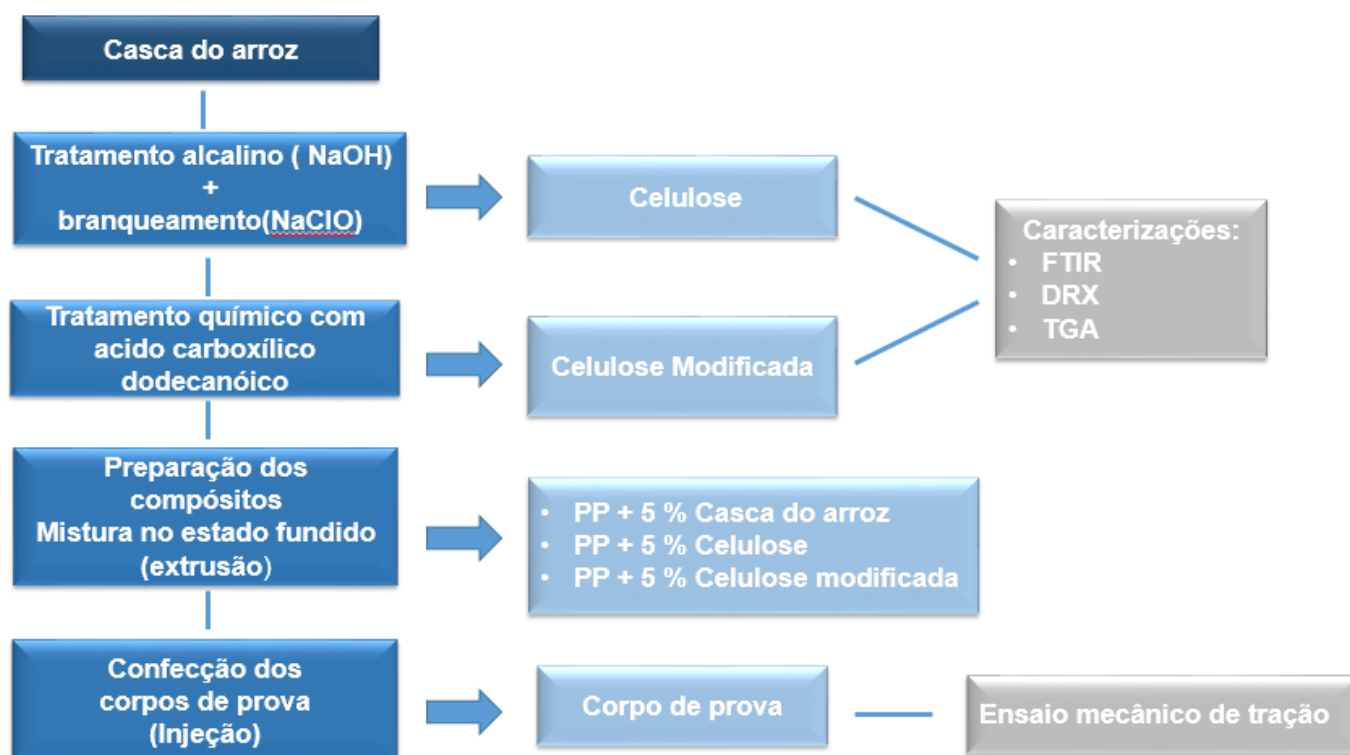


Figura 5- Fluxograma das principais etapas para a obtenção dos compósitos

4.1 Materiais

- Polipropileno (PP), utilizado como matriz polimérica. Comercialmente denominado PH 0952, com índice de fluidez 8g/10min (ASTM D-1238-L), doado pela empresa Braskem.
- Casca de arroz como reforço do compósito, que foi doada pela empresa Cerealista Polisul, localizada na cidade de Pelotas/RS;
- Hidróxido de sódio (NaOH) da marca (Synth, Brasil) e água destilada, utilizados no tratamento alcalino para obtenção da celulose;
- Hipoclorito de sódio (NaClO) da marca (Princesa, Brasil) com objetivo de remover derivados de lignina, ainda remanescente na celulose.

- Ácido dodecanóico, dimetilformamida (DMF), 4–dimetilaminopiridina (DMAP), dicitcloexilcarbodiimina (DCC) para modificação da celulose.

4.2 Obtenção da celulose a partir da casca do arroz

A obtenção da celulose proveniente da casca do arroz foi realizada em duas etapas: tratamento alcalino seguido da etapa branqueamento. Para isto, as cascas *in natura* foram lavadas em água corrente e secas em estufa da marca Quimis, modelo Q317M32, durante 24 h a 50°C para retirada da umidade. Após a secagem completa, o material foi moído em um mixer da marca Britânia modelo eletrônico PRO/22OV com potência de 800 W e peneirado em uma peneira de mesh 20 para manter a uniformidade na granulometria.

O tratamento alcalino foi realizado com base no trabalho de Teodoro *et al* (2011), Para isso utilizou-se uma solução de NaOH 5% m/v, as fibras *in natura* ficaram em contato com esta solução por um período de 4h, a 80°C, sob agitação magnética, logo em seguida as fibras foram recuperadas por filtração e lavadas com água destilada até que o resíduo da filtração atingisse o pH neutro.

Após o tratamento alcalino realizou-se o processo de branqueamento, baseado nos trabalhos de Castro *et al*, (2014). A casca foi adicionada em uma solução de 2,5% hipoclorito de sódio, por um período de 24 h, com objetivo de remover componentes coloridos ainda presentes como a lignina, sendo assim obtendo alvura característica da celulose. O material resultante foi filtrado e também lavado com água destilada até adquirir pH neutro, em seguida, foi seco em estufa a 60°C por 24 h.

4.3 Modificação da celulose

A modificação de superfície, ou funcionalização da celulose foi baseado na metodologia de Bellettini *et al*, (2017). Inicialmente, preparou-se em um balão de fundo redondo, uma solução de 0,5g de ácido dodecanóico em 50 ml dimetilformamida (DMF), posterior adicionou-se 5g de celulose, sob agitação constante. Após um período de agitação, adicionou-se 5 mg de 4–dimetilaminopiridina (DMAP) e 6 mg de dicitcloexilcarbodiimina (DCC). Essa solução ficou agitando por um período de 5 dias a temperatura ambiente.

Após esse período a celulose foi neutralizada com a membrana de diálise

(Spectra/Por® 6, MWCO = 3500 g/mol⁻¹), conforme ilustra a Figura 6.

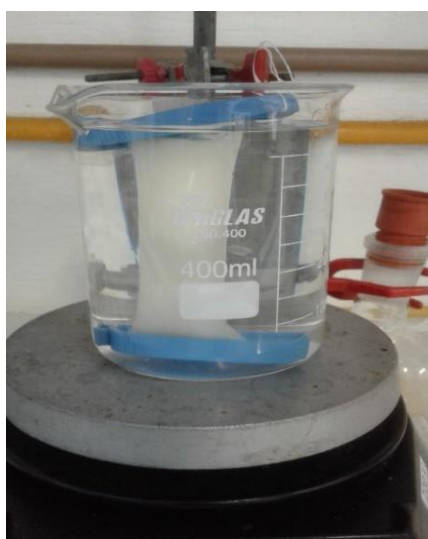


Figura 6- Diálise da celulose

Após o processo de diálise, a celulose foi coletada para em seguida ser caracterizada. Para isto, foi utilizado uma centrífuga da marca FANEM LTDA, modelo 208 N, com uma voltagem de 220 V. O processo de centrifugação foi realizado três vezes de modo que fosse retirado todo sobrenadante. Logo após esse procedimento a celulose foi seca a 30 °C por 24 h em uma estufa a vácuo.

Na figura 7 está à representação estrutural da modificação da celulose com ácido dodecanóico.

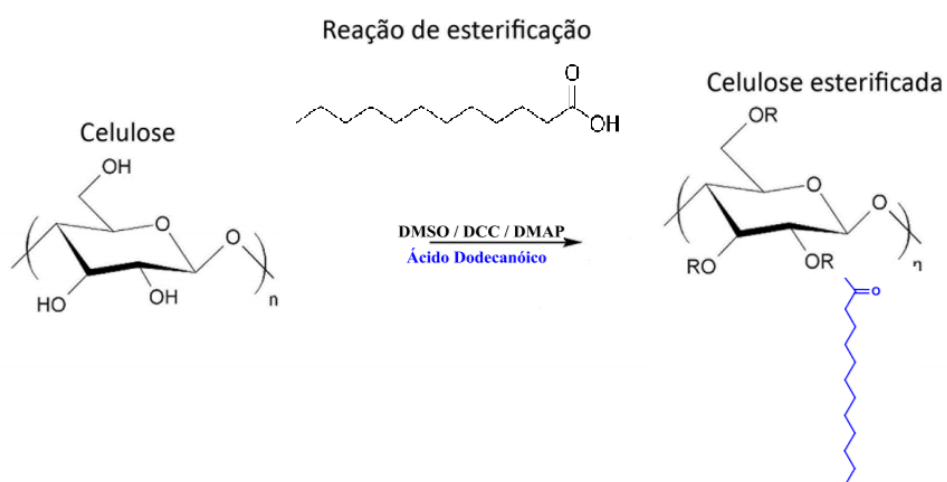


Figura 7- Representação esquemática da reação de esterificação da celulose com ácido dodecanóico.(adaptado Bellettini)

4.4 Processamento dos compósitos

4.4.1 Extrusão dos compósitos

Antes do material ser submetido a extrusão, realizou-se a moagem dos materiais utilizando um moinho de facas da marca Marconi, modelo MA 340, para facilitar a dispersão e homogeneidade dos materiais.

Os compósitos foram processados em uma extrusora monorosca da marca Eco Soluções, com o seguinte perfil de temperatura: zona (1) 170°C, zona (2) 175° e zona (3) 185°C. A temperatura da matriz utilizada foi de 105°C, rotação da rosca de 65 rpm. Os compósitos foram obtidos com uma proporção de 5% em massa de reforço. O polímero puro foi processado utilizando as mesmas condições para efeito de comparação. A Figura 8 ilustra a extrusora utilizada no processo.



Figura 8- Extrusora monorosca.

4.4.2 Injeção dos corpos de prova

Os compósitos na forma pellets foram secos em uma estufa a 65°C, por 24h, e em seguida foram moldados por injeção na forma de corpos de provas de acordo com a norma ASTM D638. A injeção dos compósitos foi realizada utilizando uma injetora de bancada (Figura 9) da marca AX Plásticos e modelo AXINJET. Os parâmetros

utilizados para confecção dos corpos de prova foram: 200°C no barril, 80°C no molde e pressão de 0,6 Mpa.



Figura 9- Injetora de bancada.

A Figura 10 apresenta uma imagem dos corpos de prova após processo de injeção



Figura 10 - Corpos de prova: A) Polipropileno, B) Polipropileno + casca do arroz, C) Polipropileno + celulose, D) Polipropileno + celulose modificada.

4.5 Caracterizações

A casca de arroz, a celulose e a celulose modificada foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA). As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Tecnologia e Desenvolvimento de Compósitos e Materiais Poliméricos (LaCoPoL/UFPEL). As análises dos materiais foram realizadas em amostras prensadas em discos de KBr (brometo de potássio). Todas as amostras foram varridas a 64 scans em um intervalo de 600 à 4000 cm^{-1} .

Medidas de DRX foram feitas em um difratômetro da marca Bruker (modelo D8

Advance) com uma fonte de radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), geração de tensão de 40 kV e uma corrente de 40 mA. As medidas foram feitas em um ângulo de varredura (2θ) de 10 a 90°, com velocidade de varredura de 1°/min.

Por fim, foram realizadas as análises de termogravimetria das cargas. As análises foram realizadas na central analítica do Centro de Ciências Farmacêuticas e de Alimentos (CCQFA/UFPel), utilizando o equipamento SDT Q600 da TA *instruments*. Com aquecimento de 30 a 550 °C com fluxo de Nitrogênio (100 mL/min).

A caracterização mecânica dos compósitos foi realizada através de ensaios de tração, com velocidade de 5mm/min. As análises foram realizados em uma máquina de ensaios universal da marca EMIC, modelo DL30000N, com célula de carga de 300 kN, localizado na Engenharia Industrial Madeireira, da Universidade Federal de Pelotas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção da celulose

Na Figura 11 estão apresentadas as fotografias das fibras da casca de arroz (Figura 11-a), após tratamento alcalino (Figura 11-b) e após processo de branqueamento (Figura 11- c).

A fibra *in natura* da casca de arroz, após ser moída, apresentou uma coloração marrom e após o tratamento alcalino houve uma redução na sua tonalidade, apresentando uma coloração marrom-claro. Após o tratamento de branqueamento o material apresentou uma cor completamente branca. Essas mudanças de coloração ocorreram devido à redução da lignina e da hemicelulose, entre outros constituintes contidos na fibra (SENAI CETCEP, 2001).

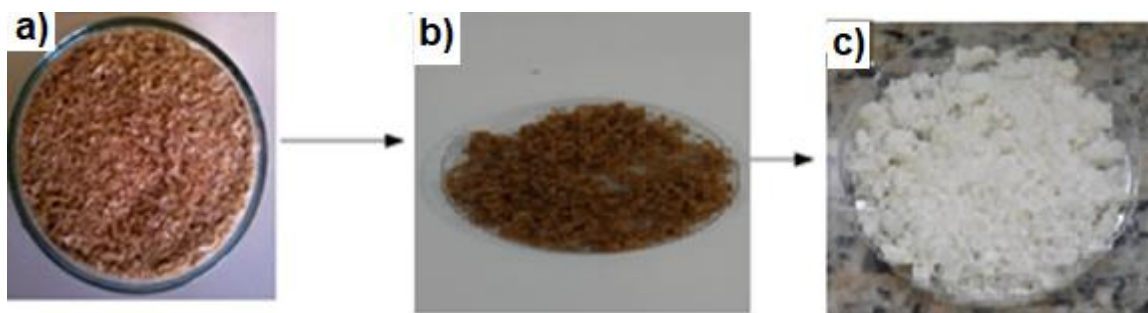


Figura 11 – Coloração da casca do arroz moída (a) Casca do arroz; (b) após tratamento alcalino e (c) após processo de branqueamento

5.2 Rendimento em massa

Calculou-se o rendimento do processo, considerando a relação entre a massa da casca do arroz antes do tratamento alcalino e branqueamento e a massa do material obtido após os tratamentos realizados.

Inicialmente pesou-se 10 g da casca do arroz antes do tratamento alcalino e do branqueamento. Após a realização dos tratamentos realizou-se uma nova pesagem com o material remanescente, resultando em uma massa final de 4,5 g, o que leva a uma perda de 55% em relação a massa inicial da casca de arroz. Para Benini (2011), essa redução se deve à diminuição das substâncias amorfas como a lignina e hemicelulose, entre outros constituintes presentes na casca do arroz, comprovando a eficiência dos procedimentos. A Tabela 4 apresenta os resultados de rendimento em massa antes e após os tratamentos realizados na casca de arroz.

Tabela 4 - Rendimento do processo de obtenção da celulose

Amostra	Massa (g)	Perda de massa (%)
Casca do arroz	10	0
Celulose	4,5	55

5.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para identificar a natureza química referente aos materiais celulósicos, sendo possível verificar as modificações que ocorrem após os processos envolvidos. A Figura 12 apresenta os resultados de FTIR obtidos para a casca do arroz, celulose e celulose quimicamente modificada.

É possível observar uma banda em 3443 cm^{-1} , a qual é associada ao estiramento axial dos grupos hidroxila (-OH) referente as amostras de celulose e celulose modificada, sendo possível notar uma maior intensidade na celulose modificada em relação à casca de arroz e à celulose (BELLETTINI *et al*, 2017).

A banda observada em 2850 cm^{-1} tanto na celulose como na celulose modificada, é atribuído ao estiramento assimétrico da ligação C-H alifático dos grupos metila e metileno. O espectro da celulose modificada mostrou, em relação as demais amostras, o surgimento de uma banda em 1732 cm^{-1} corresponde à ligação C=O do éster, comprovando a presença de grupos carbonilas e a atuação do ácido carboxílico, demonstrando assim a introdução do ácido carboxílico dodecanóico na celulose, o que evidencia a ocorrência de modificação da celulose. A banda em 1454 cm^{-1} é atribuída à deformação angular simétrica do grupo CH_2 . Por fim a banda em 1058 cm^{-1} corresponde a deformação angular de hidroxilas de álcoois primários (LAURENT; CORTI; BOTARO, 2004).

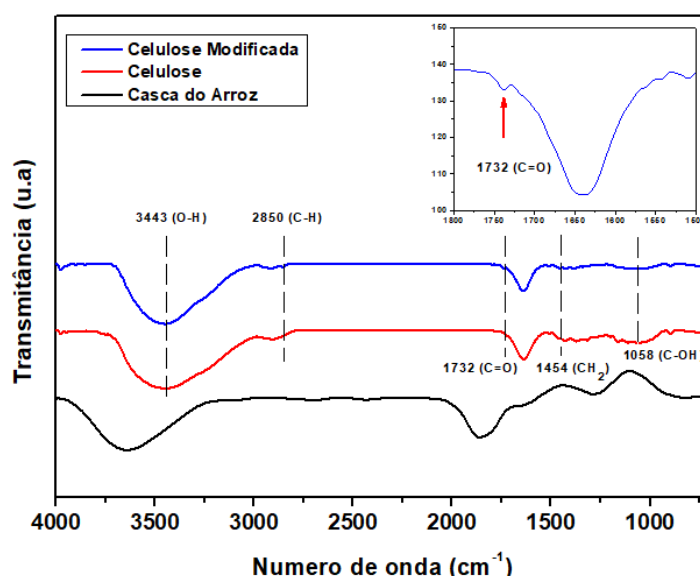


Figura 12 - Espectros de FTIR para casca do arroz, celulose e celulose modificada

A Tabela 5 apresenta as principais bandas encontradas nos espectros de infravermelho para a casca do arroz, celulose e celulose modificada.

Tabela 5 - Principais bandas na região do infravermelho

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3443	Estiramento da ligação O-H
2850	Estiramento da ligação C-H
1732	Estiramento da ligação C=O
1454	Deformação angular CH ₂
1058	Deformação angular C-OH

5.4 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X possibilitaram investigar e comprovar a estrutura semicristalina das amostras da casca de arroz, celulose e celulose modificada quimicamente com ácido dodecanóico. Os resultados estão apresentados na Figura 13. É possível notar os três picos característicos de materiais lignocelulósicos, com os principais sinais de difração em 2θ de 16° (plano 101), 22° (002) e 34° (040) (TOMÉ *et al*, 2011).

Através do difratograma verificou-se um aumento na intensidade dos picos na região cristalina aproximadamente a 20° , para celulose e a celulose modificada em relação a casca do arroz, indicando o aumento da cristalinidade após os tratamentos envolvidos e comprovando a eficiência dos processos. Observou-se também uma

redução na intensidade dos picos da região amorfa encontrados em 16°, referente aos tratamentos realizados para remoção de hemicelulose e lignina da casca do arroz, fato que contribui para aumentar o desempenho mecânico dos materiais (FERREIRA, 2012).

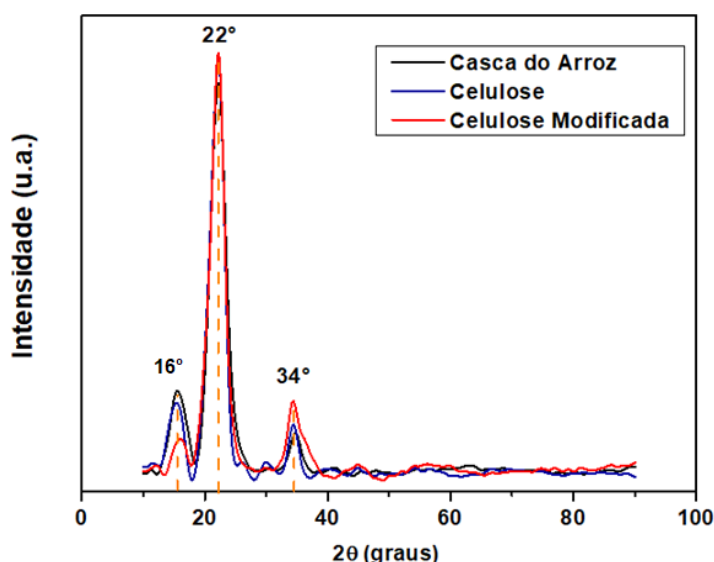


Figura 13- Difratogramas obtidos para casca do arroz, celulose e celulose modificada

A partir dos resultados encontrados nos difratogramas foi possível estimar o índice de cristalinidade (I_c) das amostras através da (Eq.1) (Segal *et al.* 1959).

$$IC = \frac{I(002) - I(am)}{I(002)} \times 100 \quad \text{Eq.(1)}$$

Onde: I_{am} é a intensidade mínimo do vale, referente ao material amorfo, na região de $2\theta = 16^\circ$; I_{002} é a intensidade máxima do pico de difração, referente ao material cristalino, na região de $2\theta = 22^\circ$.

Os resultados para índice de cristalinidade para amostra de casca de arroz, celulose e celulose modificada estão representados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores do índice de cristalinidade

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
Casca do Arroz	49
Celulose	83
Celulose Modificada	86

Os diferentes tratamentos aplicados na casca de arroz (para a obtenção da celulose) e depois na celulose (para a obtenção da celulose modificada) elevaram o índice de cristalinidade de 49% para 86%, devido à remoção de materiais não celulósicos (BETTAIEBA *et al.*, 2015).

5.5 Análise Termogravimétrica

O comportamento térmico da casca de arroz, da celulose e da celulose quimicamente modificada pode ser visualizado na Figura 14. Já a Figura 15 apresenta as curvas da derivada da variação de massa (DTG) das amostras e a Tabela 7 apresenta os percentuais de perda de massa em diferentes estágios do aquecimento.

Observa-se nas curvas de TGA para a casca do arroz *in natura*, a degradação ocorreu em três estágios. O primeiro pode ser verificado em torno de 80°C com uma perda de massa inicial de 7% referente à perda de umidade e extrativos contidos na fibra, o segundo estágio ocorreu em torno 250°C e com uma perda de massa correspondente à 42% está relacionado ao rompimento das ligações da celulose e dando início a remoção da hemicelulose. O terceiro estágio em torno de 370°C está relacionado à decomposição da celulose e dos subprodutos remanescente do segunda estágio correspondendo a uma perda de massa 28%. Tanto para celulose quanto para celulose quimicamente modificada é possível identificar um estágio inicial em torno de 80°C e um segundo estágio em aproximadamente 220°C e o terceiro estágio em torno de 350°C (MARTINS, M.A.; MATTOSO, L.H.; PESSOA, J.D.C, 2009).

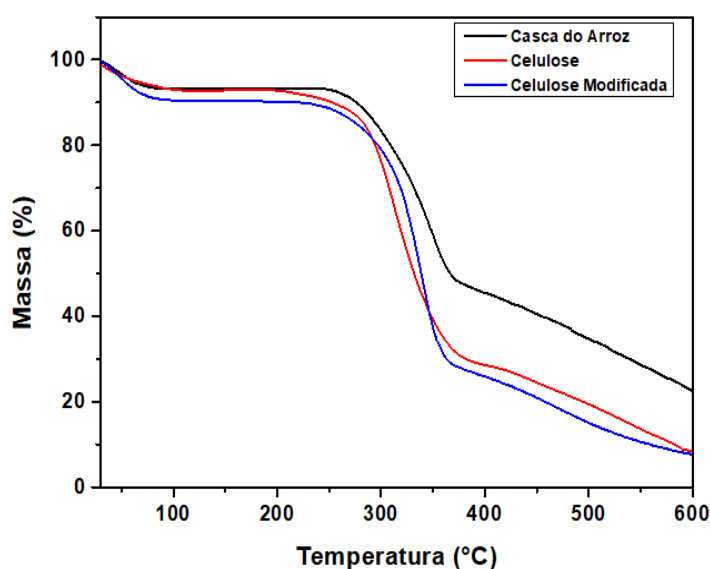


Figura 14 - Curvas TGA obtidas para casca do arroz, celulose e celulose modificada.

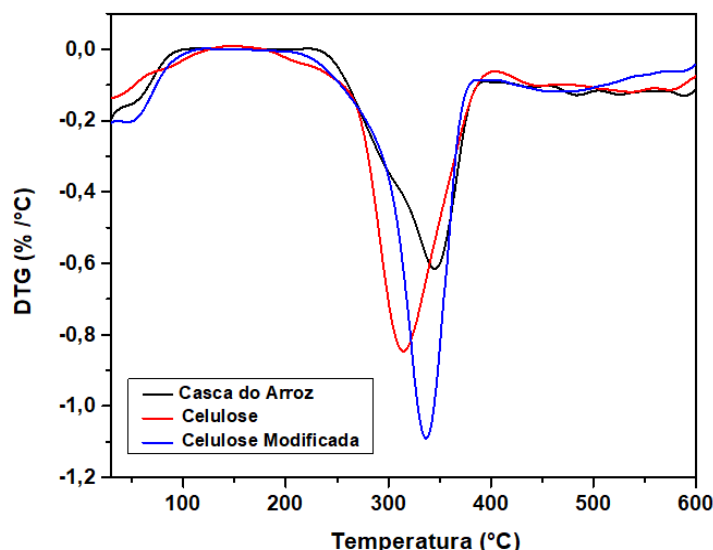


Figura 15 - Curvas de DTG para casca do arroz, celulose e celulose modificada.

Através das curvas de DTG (Figura 15) é possível observar que a temperatura onde ocorre a maior decomposição térmica da casca de arroz é em aproximadamente 350°C, já para a celulose e celulose modificada estes valores caem para ~310°C e ~330°C, respectivamente. O que indica que os tratamentos alcalino e de branqueamento realizados na casca, bem como a modificação química realizada na celulose, reduziram a estabilidade térmica do material.

Tabela 7 - Valores referente a perda de massa em (%) para as amostras

	1° estágio	2° estágio	3° estágio
Amostra	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)	Perda de massa (%)
Casca do Arroz	7	42	28
Celulose	8,2	55	20
Celulose Modificada	10	60	22

5.6 Caracterização dos compósitos e do Polipropileno

5.6.1 Ensaio mecânico de tração

A Figura 16 apresenta os resultados de módulo de elasticidade obtidos através

de ensaio de tração, para o polipropileno (PP), PP/casca de arroz, PP/celulose e PP/celulose modificada.

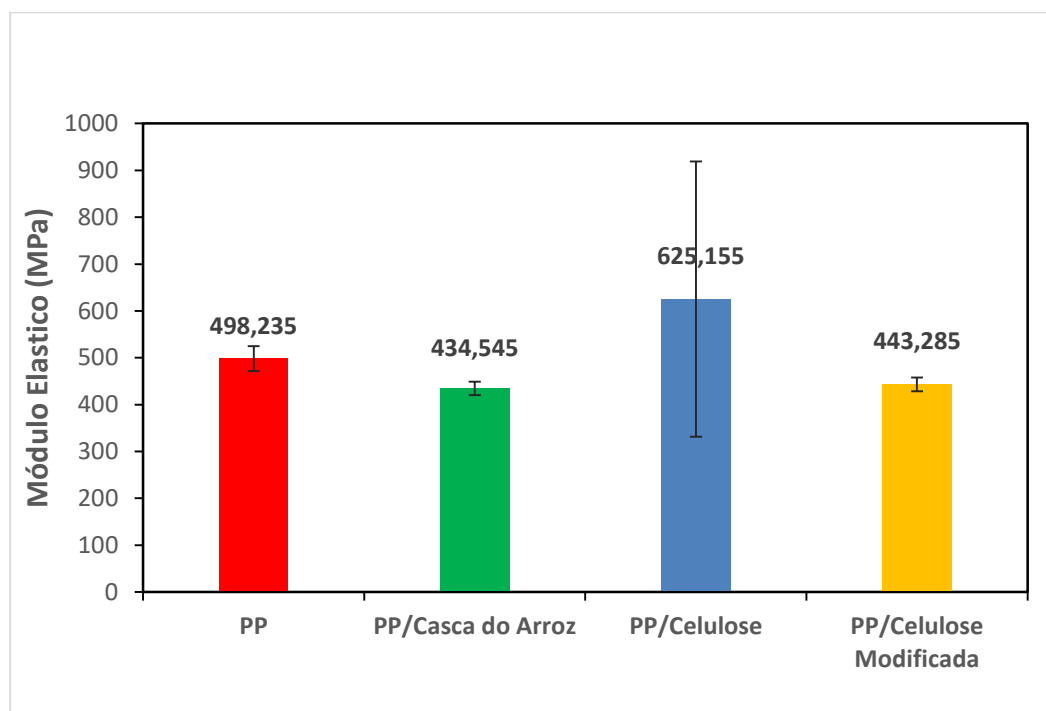


Figura 16 - Módulo elástico dos diferentes materiais.

Nota-se que o compósito preparado com 5% em massa de celulose apresentou uma variação muito alta no desvio padrão em relação aos demais materiais, esse fato se atribui à falhas técnicas no equipamento.

Em relação aos compósitos obtidos com casca de arroz e celulose modificada, observa-se que houve uma redução nos valores de módulo de elasticidade, mostrando que a incorporação dos reforços não foi relativamente satisfatória comparado com polipropileno puro. Por outro lado, verifica-se um certo aumento do módulo elástico para o PP/Celulose, o que suponha-se que houve uma melhor dispersão da celulose, estando estas aderidas à matriz polimérica, justificando um aumento na resistência e rigidez dos compósitos quando comparado aos demais compósitos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia adotada para a obtenção da celulose com o hidróxido de sódio e para sua modificação com ácido carboxílico dodecanóico se mostrou bastante eficiente.

Com base nos resultados apresentados de FTIR evidenciou-se a modificação da celulose referente a ligação C=O do éster. Através dos resultados de DRX observou-se um aumento na cristalinidade da celulose e da celulose modificada quando comparados à fibra da casca do arroz, o que mostra que houve uma redução ou remoção de lignina e hemicelulose presentes na casca *in natura*, demonstrando a eficácia dos processos realizados.

Em relação a estabilidade térmica, pode-se concluir que os tratamentos realizados na casca de arroz reduzem a estabilidade térmica da mesma.

Os resultados de tração mostraram que houve uma maior interação entre o PP e a celulose, quando comparado aos outros materiais compósitos.

Ao término deste trabalho foi possível concluir que a utilização das fibras naturais poderá possibilitar a redução do consumo de fibras sintéticas, agregando valor ao produto de forma mais barata, além de proporcionar a diminuição do volume de resíduos que atualmente são descartados de forma inadequada no meio ambiente

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar caracterização química para determinar o teor de umidade, extrativos, lignina, hemicelulose e celulose contido nas amostras. Segundo as normas TAPPI (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*).
- Melhorar o método de dispersão do reforço na matriz (*masterbatch*, misturador termocinético) e variar os teores de cargas.
- Realizar análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para observar a superfície dos compósitos e dispersão do reforço;
- Caracterizar os compósitos através de ensaios de envelhecimento acelerado e teste de biodegradabilidade em solo;
- Realizar análises de Termogravimétrica (TGA) nos compósitos;
- Estudar o emprego de outros resíduos agroindustriais como por exemplo a casca da soja, sabugo do milho. E utilizar como carga em matriz de PP e comparar com os resultados obtidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBINANTE, S. R et. al. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Revista Química Nova**, v 36, n. 1, p. 114-122, 2013.

BELLETTINI, I.C et al. Modificação da etil(hidroxietil) celulose para produção de fibras por eletrofiação. In **Anais do 14º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol**, 2017, Água de Lindóia – SP. Livro de Resumos do 14º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, 2017.

BENINI, K.C.C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulosicas: Hips/fibra da casca do como verde e bagaço de cana de açúcar**.2011.125f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá,2011.

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.

BILAL, A et al. Evaluation of Mechanical Properties on Rice Husk and Expanded Rice Husk Filled Polyethylene Composites. **Internacional Journal of the Institute of Materials Malaysia**, v.5, n. 2, p. 165– 170, 2014.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio Brasil 2017/18 a 2027/28 Projeções de longo prazo. 9ª edição. Ano 2018.Disponível em < <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/projecoes-doagronegocio/> PROJECOES2018_FINALIZADA_web_05092018.pdf>Acesso em 27 jun. 2019

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 817 p.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros. Um curso básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. Ed. São Paulo: Artiliber, v. 1. p. 275, 2006.

CASTRO, E. G; OLIVEIRA, J. C; MIRANDA, C. S.; JOSÉ, N.MM. Caracterização da fibra de licuri após tratamento para produção de nanocristais de celulose. In **Anais do 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Cuiabá, MT, Brasil. 2014.

CHEN, R. S.; AHMAD, S.; GAN, S. Characterization of Rice Husk Biofibre Reinforced Recycled Thermoplastic Blend Biocomposite. **Bio Resources**, v. 11, n. 4, p. 8470-8482, 2016.

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

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos**. Brasília: Conab, v. 5, n. 10, 2018.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Boletim de monitoramento agrícola**. Brasília: conab, V. 7, n12, Dez.2018.

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

DAPÍA, S.; SANTOS, V; PARAJO, J.C. Carboxymethylcellulose from totally chlorine free- bleached milox pulps. **Bioresource technology**, v.89, n.4, p.289-296, 2003.

FERREIRA, Bruno Christiano Silva. **Desenvolvimento de novos materiais lignocelulosicos e quitinosos com potencial aplicação em química ambiental**.2015. 159 f. Tese (Doutorado em ciência – Química) – instituto de ciências exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas gerais,2015.

FERREIRA, S. **Influência da hornificação na aderência fibra-matriz e no comportamento mecânico de compósitos cimentícios reforçados com fibras curtas de sisal**, Tese de M.Sc. em Engenharia Civil e Ambiental, UEFS, Feira de Santana, Brasil, 2012.

FREIRE, C.S.R et al. Composites Based on Acylated Cellulose Fibers and Lowdensity Polyethylene: Effect of the Fiber Content, Degree of Substitution and Fatty Acid Chain Length on Final Properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 10, p.3358, 2008.

GEORGE, J.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymeric Engineering**. v. 41, n.5,p.1471–85, 2001.

GIACOMINI, N. P. **Compositos reforçados com fibras naturais para indústria automobilística**, 2003.197f. Dissertação (Mestrado Ciencias e engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

HAGHIGHI, M.H. Set al.Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable: Energy Reviews**. V.27, n.7, p.77-93 ,2013.

HON, D.N.S.; SHIRAISHI, N. Wood and celulose chemistry.Marcel Dekker, Inc. **New York**, v.2, n.5, p.343-454, 1991.

IBRAHIM, M.M. et al. Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v.81.n.5, p.811-819, 2010.

INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ. **Cultivados Safra 2017/18**. Porto Alegre, RS: IRGA, 2018a. Disponível em:<<https://irga-admin.rs.gov.br/upload/arquivos/201906/07134923-colheita-18-19.pdf> >. Acesso em: 25 jun. 2019.

KÉRI, M. et al. 13c nmr analysis of cellulose samples from different preparation methods. **Cellulose**, v. 22, n. 4, p. 2211–2220, 2015.

LAI, S. M.; HAN, J. L.; YU, Y. F. Properties of Rice Husk/Epoxy Composites Under Different Interfacial Treatments. **Polymer Composites**, v.2 n. 9, p. 1992- 2000, 2017.

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, n.8, p. 70-75, 2015.

LIM, J.S et al. Review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v.16, p.3084-3094,2012.

LAURENT, F; GIL. CORTI, G. S.; BOTARO, V.R. Estudo da Capacidade de Complexação de Íons Cu^{2+} em Solução Aquosa Usando Celulose Modificada com Anidrido Succínico e com Poliaminas. **Ciência e Tecnologia**, v. 14, n 5, p. 313-317,2004.

MARTINS, M.A; MATTOSO, L.H.; PESSOA, J.D.C Comportamento térmico e caracterização morfológica das fibras de mesocarpo e caroço do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) **Revista Brasileira Fruticultura**, v.31, n. 3, p.1150-1157, 2009.

MICHAELI, W et al. **Tecnologia dos Plásticos**. 1ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher., 1995. 324p.

MORADI, F et al, Improvement of acetone, butanol and ethanol production from rice straw by acid and alkaline pretreatments.**Journal papers** v.8, n.3, p.112, 2013.

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

O'CONNELL, D.W.; BIRKINSHAW, C.; O'DWYER, T.F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose. **A review. Bioresource Technology**, v. 99, p. 6709–6724, 2009.

PEREIRA, F. V.; GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Removal of Zn^{2+} from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Journal Hazardous Materials**. v.2, n.4, P. 176, 2010.

PEREIRA, J. A. Cultura do arroz no Brasil: subsídios para a sua história. A review. **Polímeros**, v.25, n 11, p.49-60, 2002.

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

ROSA, M.F et al. Valorização de resíduos da agroindústria. In **Anais** do II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais, v.1, n. 8, p.323 -350, 2011.

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

Senai CETCEP, Centro de Tecnologia em Celulose e Papel, (Apostila do Curso de Especialização em Celulose e Papel. Branqueamento de Celulose), **Telemaco Borba**, Paraná, 2001.

SILVA, A. P. O et al. Remoção de íons chumbo (Pb^{2+}) de efluentes sintéticos através de adsorção em vermiculita revestida com quitosana. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p. 01-106, 2011.

SILVA, Isabela Leão Amaral. **Propriedades e estrutura de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas de juta**. 2014. 110 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências de Materiais) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2014.

SILVA, R et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v.32, n.3 p.661-702, 2009.

SIMUNDI, M. F. S. **Extração de sílica e celulose a partir da casca de arroz**, 2017. 63f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

SPADETTI, C et al. Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de polipropileno pós- consumo reforçado com fibras de celulose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.27, n 83, p. 84-90, 2017.

TEODORO, K.B.R et al. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**. v. 21, n.4 p. 280 – 285, 2011.

TOMÉ, L et al. Transparent bionanocomposites with improved properties prepared from acetylated bacterial cellulose and poly(lactic acid) through a simple approach, **Green Chemistry**, v.13, n.3, p.419-427, 2011.

WIEBECK, H.; SILVA, L. G. A; FERRO, W.P. Uso da cinza da casca de arroz como carga em matrizes de poliamida 6 e poliamida 6.6. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** v.17, n.3, p.240-243, 2007.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L.A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v.38, n.4, p.1184-1192, 2008.

ZAGO, M. F. C. **Aproveitamento de resíduo agroindustrial de jabuticaba no desenvolvimento de formulação de cookie para alimentação escolar**, 2014. 129f. Dissertação (Mestrado ciência e tecnologia de alimento) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2014.

YOUSSEF, H.; LUCIAN, A.; ORLAND, R.; cellulose nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and applications. **chemical reviews**, v. 2, n.110, p.347, 2010.

ANEXOS

