

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR
(PEUAPM) COM CASCA DE ARROZ**

Engenheira Marilia Botelho Coelho

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR
(PEUAPM) COM CASCA DE ARROZ**

Engenheira Marília Botelho Coelho

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais- PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre

2016

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof.^a Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Dra. Franciéli Müller – UFRGS

Prof.^a Dra. Daniela Migliavacca Osório – Feevale

Prof. Dr. André Luis Catto – UNIVATES-RS

Prof. Dr. Telmo Roberto Stronhaecker
Coordenador do PPGEM

DEDICATÓRIA

**Gostaria de dedicar esse trabalho à minha
família, que me incentivou a estar
onde eu estou hoje e aos meus
colegas de trabalho que fizeram
este momento ser real.**

AGRADECIMENTOS

- Ao meu marido Rafael por todo apoio e estrutura durante este período;
- À minha família, pelo incentivo e educação aos estudos;
- À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Ruth M. C. Santana pela orientação, paciência e apoio ao longo do desenvolvimento do presente trabalho;
- Aos meus líderes, Paulo Cezar Santos e Nércio Arlindo Hexsel, pela oportunidade de grande aprendizado junto a Braskem;
- Aos analistas do CT&I da Braskem que me auxiliaram com várias análises, em especial Adriana Florisbal Volkweis, Ananda Steffens da Silva, André Ricardo Rech, Cléia S. Barbosa, Fernando Silveira, Gerson Vargas Galdino, Mariele Kaipers Stocker, Nathália Moraes Stumpf, Rodrigo Brietzke de Souza e Thais Nyland;
- À Braskem, por autorizar a publicação do presente trabalho;
- À UFRGS e seus professores pelos ensinamentos ao longo de minha vida acadêmica;
- A todos que de alguma maneira colaboraram com o presente trabalho.

TRABALHOS PUBLICADOS

- COELHO, B. M.; SANTANA, R. M. C. Estudo comparativo da influência da adição de casca de arroz no reprocessamento do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM). In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais - CBECIMAT, 2014, Natal – Rio Grande do Norte.
- COELHO, B. M.; SANTANA, R. M. C. Avaliação das propriedades térmicas de compósitos de polietileno de ultra alto peso molecular reforçado com casca de arroz. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPOL, 2015, Natal – Rio Grande do Norte

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Aplicações de polímeros por tipos de resinas termoplásticas [2]	17
Figura 2 - Exemplos de uso da casca de arroz [8]	19
Figura 3 - Fases constituintes de um Compósito [10]	22
Figura 4 - Classificação dos materiais Compósitos [12].....	23
Figura 5 - Compósito Polimérico [13]	24
Figura 6 - Representação da estrutura polimérica do PE [14].....	24
Figura 7 - Segmentação de mercado de polímeros no Brasil (Adaptado de [16])	25
Figura 8 - Comportamento da Estrutura de um termoplástico (Adaptado de [19]). ...	26
Figura 9 - Distribuição de resíduos plásticos descartados (Adaptado de [18], 2010)	27
Figura 10 - Ciclo básico de produção das poliolefinas	28
Figura 11 - Tipos de produtos a partir da destilação atmosférica.....	28
Figura 12 – Reação de obtenção de polietileno	29
Figura 13 - Desgaste a abrasão do PEUAPM comparado a outros materiais. (Adaptado de [33]).....	33
Figura 14 - Materiais de Polímero de ultra alto peso molecular (Adaptado de [33])..	34
Figura 15 - Características das cargas em termoplástico (Adaptado de [37]).	37
Figura 16 - Vantagens e desvantagens da fase dispersa na matriz (Adaptado de [39])	38
Figura 17 - Produção e resíduo do arroz.....	40
Figura 18 - Composição casca de arroz (CA)	40
Figura 19 - Produtos e subprodutos derivados do arroz	42
Figura 20 - Tamanho da partícula de UTEC 6540.....	43
Figura 21 - Tamanho da partícula de CA	44
Figura 22 - Diagrama de Fluxo da metodologia	45
Figura 23 - Chapas com CA inteira e moída	45
Figura 24 - Prensa térmica (a) e molde positivo (b)	47
Figura 25 - Fresa de usinagem das placas dos compósitos de PEUAPM/CA	48
Figura 26 - MEV TM 1 - Hitachi	50
Figura 27 - Durômetro Bareiss	51
Figura 28 - Equipamento para Análise de Impacto Charpy	51
Figura 29 - Dinamômetro Instron usado para o ensaio de flexão.....	52
Figura 30 - Equipamento OKS-5 para ensaio de resistencia a abrasão.....	54

Figura 31 - Dinamômetro Instron usado para ensaio de resistencia	54
Figura 32 - Equipamento usado para ensaio de HDT	55
Figura 33 - CUV Atlas	56
Figura 34 - Ensaio de absorção de água	57
Figura 35 - Sobreposição dos termogramas dos compósitos UTEC/CA: 80/20, 70/30 e 60/40 do aquecimento	59
Figura 36 - Sobreposição dos termogramas dos compósitos UTEC/CA: 80/20, 70/30 e 60/40 do resfriamento	60
Figura 37 - Análise de TGA na CA	61
Figura 38 - Análise de TGA do PEUAPM	62
Figura 39 - Curvas de TGA e DTG dos compósitos de PEUAPM/CA nas proporções mássicas de: 80/20, 70/30 e 60/40 e somente do PEUAPM e da CA	63
Figura 40 - Micrografias do PEUAPM Virgem obtidas por MEV: (a) 60 X; (b) 100 X; (c) 500 X; (d) 1000 X e (e) 5000 X	65
Figura 41 - Imagem de MEV em quebra frágil para o PEUAPM com carga de 20% de CA: (a) 50 X e (b) 200 X	66
Figura 42 - Resultados do EDS do compósito UTEC/CA (80/20)	66
Figura 43 - Imagem de MEV em quebra frágil para o PEUAPM com carga de 30% de CA: (a) 50 X; (b) 200 X e (c) 1000 X	67
Figura 44 - Resultados micro análise de Raio X – 30% de CA	67
Figura 45 - Imagem de MEV em quebra frágil para o PEUAPM com carga de 40% de CA: (a) 50 X e (b) 200 X	68
Figura 46 - Medidas de CA encontradas na amostra com 40% de CA	68
Figura 47 - Imagem utilizada para análise de EDS	69
Figura 48 - Resultados micro análise de Raio X - parte mais clara da imagem	69
Figura 49 - Resultados micro análise de Raio X - parte mais escura da imagem	70
Figura 50 - Análise morfológica de superfície na fratura das amostras avaliadas	70
Figura 51 - Dureza Shore D e Elevação da Dureza Shore D das amostras avaliadas	72
Figura 52 - Impacto Charpy das amostras avaliadas	73
Figura 53 - Corpos de prova 60/40 - Ensaio Charpy	73
Figura 54 - Imagem do Corte no corpo de prova após ensaio de impacto do compósito de PEUAPM com 40% de CA	74
Figura 55 - Módulo de Flexão das amostras avaliadas	75

Figura 56 - Comparativo Módulo de Flexão das amostras avaliadas	75
Figura 57 - Abrasão Slurry das amostras avaliadas	76
Figura 58 - Tensão a 20% de deformação das amostras avaliadas	77
Figura 59 - Tensão x Deformação das misturas avaliadas	78
Figura 60 - Compartivo Tensão x Deformação das misturas avaliadas com PEUAPM	78
Figura 61 - Corpos de prova com marcações para ensaio de alongamento das amostras avaliadas	79
Figura 62 - Alongamento a ruptura das amostras avaliadas	79
Figura 63 - Camparativo de deformação entre PEUAPM virgem e das amostras avaliadas	80
Figura 64 - Tensão na ruptura das amostras avaliadas	81
Figura 65 - Temperatura de Deflexão - HDT das amostras avaliadas	82
Figura 66 - Dureza Shore D e Elevação da Dureza Shore D das amostras avaliadas	83
Figura 67 - Impacto Charpy das amostras avaliadas	84
Figura 68 - Corpos de Prova depois do ensaio de Impacto Charpy das amostras avaliadas	85
Figura 69 - Módulo de Flexão das amostras avaliadas	86
Figura 70 - Comparativo Módulo de Flexão das amostras avaliadas – (a) 80/20, (b) 70/30 e (c) 60/40	87
Figura 71 - Alongamento a ruptura das amostras avaliadas	88
Figura 72 - Tensão na ruptura das amostras avaliadas	89
Figura 73 - Temperatura de Deflexão - HDT – das amostras avaliadas	89
Figura 74 - Impacto Charpy pós envelhecimento de 500h das amostras avaliadas..	91
Figura 75 – Análise de Absorção de Água das amostras avaliadas	92
Figura 76 - Recuperação de massa no Ensaio de Absorção de água das amostras avaliadas	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Plásticos de Engenharia [3].....	18
Tabela 2 - Propriedades dos principais polietilenos	30
Tabela 3 - Comparação de propriedades do PEUAPM com demais polietilenos.....	31
Tabela 4 - Características das fibras naturais (Adaptado de [40]).....	38
Tabela 5 - Densidade de fibras convencionais (Adaptado de [39])	41
Tabela 6 - Composição da casca de arroz [42]	41
Tabela 7 - Composição geral da casca de arroz [39]	42
Tabela 8 - Principais técnicas termo analíticas (Adaptado de [49])	48
Tabela 9 - T _m , T _c , grau de cristalinidade (X _c) e entalpia (ΔH) das resinas, obtidos por DSC.....	61
Tabela 10 - Identificação de massa de CA através do termograma das amostras homogeneizadas	64
Tabela 11 - Resultados Ensaio Mecânicos das amostras	82
Tabela 12 - Resultados Ensaio Mecânicos das amostras avaliadas.....	91
Tabela 13 - Ensaio Mecânicos comparativos com as três amostras (PEUAPM Virgem, PCAI e PCAM)	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

%X_c = percentual por cristalização
ABS = acrilonitrila butadieno estireno
ABS/PA = blenda ABS/poliamida
ABS/PC = blenda ABS/policarbonato
ABS/PVC = blenda ABS/policloreto de vinila
ASTM = american society for testing and materials
CA = casca de arroz
CAI = casca de arroz inteira
CAM = casca de arroz moída
CO₂ = dióxido de carbono
DMA = análise termomecânica dinâmica
DSC = calorimetria exploratória diferencial
DTA = análise térmica diferencial
EGA = análise de gás desprendido
EGD = detecção de gás desprendido
ETA = análise térmica por emissão
IPI = imposto sobre produtos industrializados
ISO = international organization for standardization
m = metros
MEV = microscopia eletrônica por varredura
mm = milímetros
M_n = peso molecular numérico médio
M_w = peso molecular ponderal médio
M_z = peso molecular z
PA 6,6.6 = poliamida 6,6.6
PC = policarbonato
PCAI = PEUAPM com a casca de arroz inteira
PCAM = PEUAPM com a casca de arroz moída
PE = polietileno
PEAD = polietileno de alta densidade
PEBD = polietileno de baixa densidade
PELBD = polietileno linear de baixa densidade

PET = polietileno tereftalato
PEUAPM = polietileno de ultra alto peso molecular
PEUBD = polietileno de ultra baixa densidade
POM = poliacetal
PP = polipropileno
ppm = partes por milhão
PPO/PA = blendas de PPO com poliamida
PPS = polissulfeto de felileno
PVC = policloreto de vinila
SAN = estireno acrilonitrila
SiO₂ = sílica
TD = termodilatometria
TGA = termogravimetria
T_m = temperatura de fusão
T_{m1} = primeiro aquecimento
T_{m2} = temperatura de fusão do segundo aquecimento do DSC
TMA = análise termomecânica
Ton = toneladas
X_c = grau de cristalinidade
XLPE = polietileno reticulado
µm = micra

RESUMO

O polietileno de ultra alta massa molar, PEUAPM, é considerado um polímero de engenharia, pelo seu excelente desempenho mecânico, ressaltando a sua alta tenacidade, somado a sua baixa densidade, que torna um material versátil cujo interesse na indústria está crescendo. Devido a algumas dessas propriedades o PEUAPM é usado para substituição de materiais clássicos, como metais, especialmente se reforçados com fibra. Por outro lado, dentre os resíduos gerados pela produção de arroz, destaca-se a casca de arroz (CA), visto que representa aproximadamente 20% do peso do grão. Este resíduo necessita de uma destinação e tratamento correto, pois dependendo da forma de descarte pode gerar danos ao meio ambiente, especialmente pela sua baixa densidade e quando disposta na natureza, a CA é levada através do vento, causando uma poluição visual não só no local de descarte, mas também na região. A fim de conseguir gerar um material semelhante ao material virgem, mas com produtos reciclados, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e avaliar as propriedades térmicas, mecânicas, estabilidade a intemperismo acelerado e óticas dos compósitos PEUAPM/CA com proporções mássicas de 80/20, 70/30 e 60/40. Para ensaios de propriedades mecânicas foram utilizados cargas de CA moída e inteira. As amostras foram caracterizadas por Termogravimetria (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Eletrônica de varredura (MEV), além de ensaios mecânicos como Impacto Charpy, Abrasão, Dureza, Flexão, Encolhimento, entre outros. Resultados mostraram que o PEUAPM apresenta uma maior estabilidade térmica, e que na forma de compósito aumenta ainda mais esta estabilidade, e que o compósito ainda aumenta esta estabilidade e para alguns ensaios mecânicos obtivemos uma melhora dos resultados. Os compósitos com casca de arroz moída (CAM) apresentaram melhor desempenho mecânico quando comparado aos compósitos de casaca de arroz inteira (CAI).

ABSTRACT

The ultra high molecular weight polyethylene, UHMWPE, is considered an engineering polymer, for its excellent mechanical performance, emphasizing their high tenacity, coupled with its low density, which makes it a versatile material whose interest in the industry is growing. Because some of these properties the UHMWPE is used to replace traditional materials such as metals, especially if reinforced with fiber. On the other hand, among the waste generated by the production of rice, the shell stands out (CA), since it represents approximately 20% of the grain weight. This residue needs a destination and correct treatment, because depending on the way of disposal may create environmental damage, especially due to its low density and when arranged in nature, CA is carried by the wind, causing visual pollution not only at the site disposal, but also in the region. In order to be able to generate a material similar to virgin material, but with recycled products, the objective of this study was to develop and evaluate the thermal, mechanical, and optical stability to accelerated weathering of the composite UHMWPE / CA with mass ratios of 80/20, 70/30 and 60/40. For tests of mechanical properties were crushed and whole CA loads used. The samples were characterized by thermogravimetry (TGA), differential calorimetry Swept (DSC) and Scanning Electron Microscopy (SEM), and mechanical tests as Charpy Impact, Abrasion, Hardness, Bending, shrinkage, among others. Results showed that the UHMWPE has a higher thermal stability and that the composite further enhances this stability and some mechanical tests we obtained an improvement of the results. The composites with ground rice husk (CAM) with better mechanical performance compared to composite whole rice coat (CAI).

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL.....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	22
3.2 MATRIZ POLIMÉRICA	24
3.2.1 Termoplásticos.....	26
3.2.2 Poliolefinas.....	27
3.2.3 Polietileno.....	29
3.2.4 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM).....	30
3.3 CARGAS	34
3.4 CARGAS ORGÂNICAS	38
3.4.1 Casca de Arroz (CA)	39
4. EXPERIMENTAL.....	43
4.1 MATERIAIS	43
4.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS	44
4.2.1 Homogeneização	44
4.2.2 Confecção das chapas dos compósitos de PEUAPM/CA.....	46
4.2.3 Preparação dos corpos de prova	47
4.3 CARACTERIZAÇÃO.....	48
4.3.1 Caracterização das resinas.....	48
4.3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	49
4.3.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	49
4.3.1.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	49
4.3.2 Ensaio Mecânicos	50
4.3.2.1 Dureza	50
4.3.2.2 Resistência ao Impacto CHARPY.....	51
4.3.2.3 Módulo de Flexão	52
4.3.2.4 Resistência à Abrasão.....	53

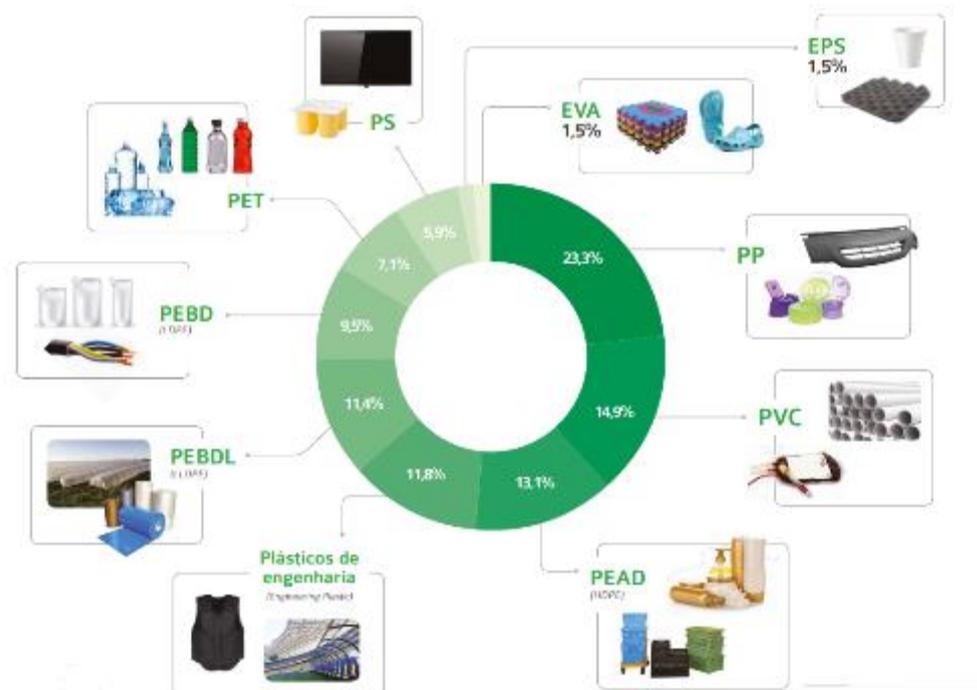
4.3.2.5	Ensaio de Tração.....	54
4.3.2.6	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	55
4.3.3	Teste de Envelhecimento Acelerado.....	55
4.3.4	Ensaio de Absorção de Água.....	56
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1	PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS PEUAPM/CA.....	58
5.1.1	INFLUÊNCIA DA CA NA CRISTALINIDADE DO PEUAPM.....	58
5.1.2	ESTABILIDADE TÉRMICA DOS COMPÓSITOS POR TGA	61
5.1.3	ANÁLISE MORFOLÓGICA	64
5.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS	71
5.2.1	PEUAPM com a casca de arroz inteira – PCAI.....	71
5.2.1.1	Dureza	71
5.2.1.2	Resistência ao impacto das amostras avaliadas	72
5.2.1.1	Módulo de Flexão das amostras avaliadas.....	74
5.2.1.2	Resistência a Abrasão.....	76
5.2.1.3	Ensaio de Tração das amostras avaliadas	77
5.2.1.4	Alongamento na Ruptura à tração	79
5.2.1.5	Tensão na ruptura à Tração	80
5.2.1.6	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	81
5.2.2	PEUAPM com a casca de arroz moída – PCAM.....	83
5.2.2.1	Dureza	83
5.2.2.2	Impacto Charpy	83
5.2.2.3	Módulo de Flexão	85
5.2.2.4	Alongamento na Ruptura	87
5.2.2.5	Tensão na Ruptura à tração	88
5.2.2.6	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	89
5.3	AVALIAÇÃO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO.....	90
5.4	AVALIAÇÃO DA ABSORÇÃO DE AGUA.....	92
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	94
7.	CONCLUSÕES.....	96
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o consumo de produtos derivados do petróleo vem aumentando, explicados como resultado do crescimento natural do país e incentivos governamentais na forma de redução de impostos e como exemplo, podemos citar o IPI (Imposto sobre Produtos Industrializados) de alguns produtos. A previsão para 2015 é que a demanda aumente com um incremento de 1% em relação a 2014 [1]. Os setores responsáveis pela maior parte do consumo de termoplásticos são a construção civil, o de embalagens de alimentos e bebidas e o automotivo. [2]

Os plásticos de engenharia, incluindo o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), apresentam aproximadamente 12% das aplicações das resinas termoplásticas aplicadas atualmente, conforme a Figura 1. [2]

Figura 1- Aplicações de polímeros por tipos de resinas termoplásticas [2]



Aliado com as vantagens dos materiais plásticos serem termoplásticos ou termofixos, com as mais recentes descobertas no mundo dos polímeros (incluindo nanotecnologia), os plásticos de engenharia estão tão presentes em nossas vidas quanto os plásticos tradicionais, com um grande diferencial: eles atendem a requisitos que, sem eles, não conseguiriam ser satisfeitos. [3]

Praticamente todos os segmentos de negócio já fazem uso do plástico de engenharia. A Tabela 1 apresenta os plásticos de engenharia disponíveis no mercado. [3]

Tabela 1 - Plásticos de Engenharia [3]

Polímero (sigla)	Polímero
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
ABS/ PA	Blenda ABS/ poliamida
ABS/PC	Blenda ABS/ policarbonato
ABS/PVC	Blenda ABS/ policloreto de vinila
Kevlar, Nomex, Conex, Technora	Aramidas
PA 6, 6.6	Poliamida 6, 6.6
PC	Policarbonato
PET	Politereftalato de etileno
PETG	Politereftalato de etileno glicol
POM	Poliacetal
PPO	Polióxido de fenileno
PPO/PA	Blendas de PPO com poliamida
PPS	Polissulfeto de felileno
SAN	Estireno acrilonitrila
UHMWPE	Polietileno de ultra alto peso molecular

A constante substituição entre todos os materiais, não mais restrita a uma lógica de substituição de materiais tradicionais por plásticos, apresenta uma crescente dimensão de competição entre os próprios materiais poliméricos. Uma definição corrente identifica os plásticos de engenharia com base no seu conjunto de propriedades mecânicas, térmicas e outras. O que os diferencia é a performance que cada um pode fornecer. Essa performance, superior à dos plásticos de uso geral, impacta diretamente nos preços mais altos deste material (a partir de US\$1300/t, podendo chegar a US\$15000/t), e logo, os menores volumes consumidos. [4]

Atualmente as aplicações do PEUAPM englobam correias transportadoras, trilhos-guias, revestimentos para caixas de sucção de máquinas de papel, forros de paraquedas, mancais, peças para teares, canalizações para materiais residuais e outros componentes que exijam máximo de resistência à abrasão e a impactos, além do baixo coeficiente de atrito. [5]

A produção industrial do PEUAPM atingiu índices expressivos nesses últimos anos, um total de 129.000 toneladas. O Brasil ocupa uma posição de destaque na produtividade, apesar o consumo do país ser relativamente pequeno quando comparado com outros países. [5]

Com essa crescente produção e uso de materiais poliméricos se abre uma grande oportunidade dentro da área da Engenharia, que é o ramo de desenvolvimento de novos materiais visando atender as mais diversas demandas de mercado. Esse desenvolvimento de novos materiais une não só as propriedades de desempenho estrutural, mas também a possibilidade da redução de custos de produção e operação além da minimização de impactos ambientais.

A produção de arroz no Rio Grande do Sul alcançou recorde de safra em 2014 comparado a 2013, com aumento de 0,9% e prevê para a safra 2014/2015 um aumento de 3,6% da produção. A região sul aparece no ranking como o segundo maior produtor, com 38,1% de participação na produção nacional. O total estimado para a safra 2014/2015 chega a 200,7 milhões de toneladas [6].

A casca de arroz (CA) é um revestimento ou capa protetora formada durante o crescimento dos grãos de arroz. No processo de refino do arroz as mesmas são removidas. Estas cascas possuem baixo valor comercial, pois a sílica (SiO_2) e as fibras contidas não possuem valor nutritivo e por isso não são usadas na alimentação humana ou animal. Há alguns anos, quase todo esse material ia parar nas lavouras e fundo de rios, ocasionando sérios impactos ambientais. Na agroindústria do arroz a CA é o subproduto mais volumoso, contendo cerca de 20% do peso do grão, as quais poderiam ser aproveitadas de diversas maneiras, conforme Figura 2. [7, 8]

Figura 2 - Exemplos de uso da casca de arroz [8]



esse sentido, este trabalho visa elucidar uma alternativa para minimizar o impacto ambiental causado pela geração da casca de arroz juntamente com a redução do consumo de produtos de fontes não renováveis (petróleo e polietileno), através de um compósito polimérico formado pela união PEUAPM e a CA, reduzindo assim custos de produção, redução de impactos ambientais e desenvolvimento de um novo produto com características semelhantes ou superiores à madeira convencional.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de compósitos termoplásticos com matriz de alta tenacidade (polietileno de ultra alto peso molecular, PEUAPM) virgem e reprocessada reforçada com casca de arroz (CA) e avaliar a estabilidade de suas propriedades mecânicas após envelhecimento acelerado, térmicas e morfológicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar a matriz polimérica virgem com a matriz reprocessada;
- b) Caracterizar a casca de arroz;
- c) Determinação das condições ótimas de processamento dos compósitos de PEUAPM/CA;
- d) Avaliar a influência da fonte da matriz de PEUAPM nas propriedades físicas, térmicas, mecânicas, reológicas e morfológicas dos compósitos (PEUAPM/CA).

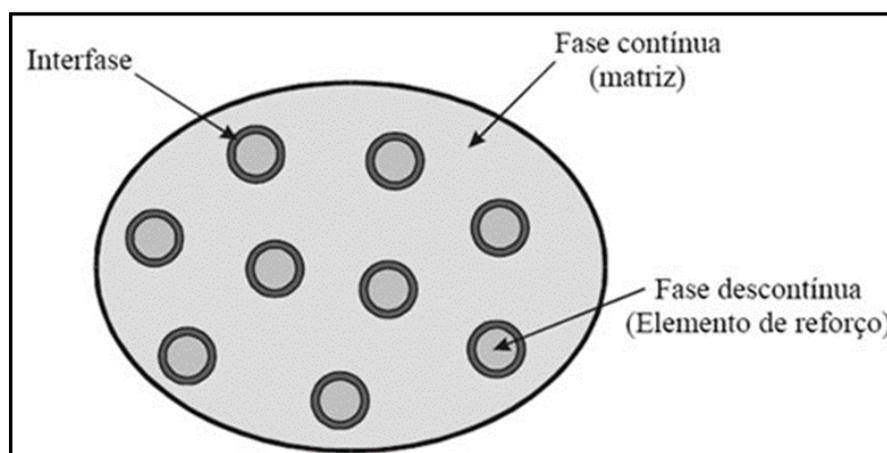
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósitos poliméricos são compostos de uma matriz, contínua (resina polimérica) reforçada com fibra ou carga (exemplo: partículas de madeira). Assim, o resultado desta homogeneização apresenta melhores qualidades do que seus constituintes e se caracterizam por mostrarem propriedades diferenciadas, como baixa massa específica, grande estabilidade dimensional e grande resistência à corrosão, o que caracterizam suas grandes diferenças de outros materiais. [9]

Segundo Callister [10], os compósitos podem apresentar sua estrutura somente com duas fases, que são chamadas de fase dispersa e fase contínua. Suas propriedades dependem destas fases constituintes, da quantidade de cada componente, e da geometria da fase dispersa, ou seja, a forma da partícula, seu tipo, quantidade, tamanho, distribuição e orientação. Desta forma, os compósitos são formados por materiais heterofásicos que apresentam, pelo menos, dois componentes. A Figura 3 apresenta as fases constituintes de um compósito.

Figura 3 - Fases constituintes de um Compósito [10]

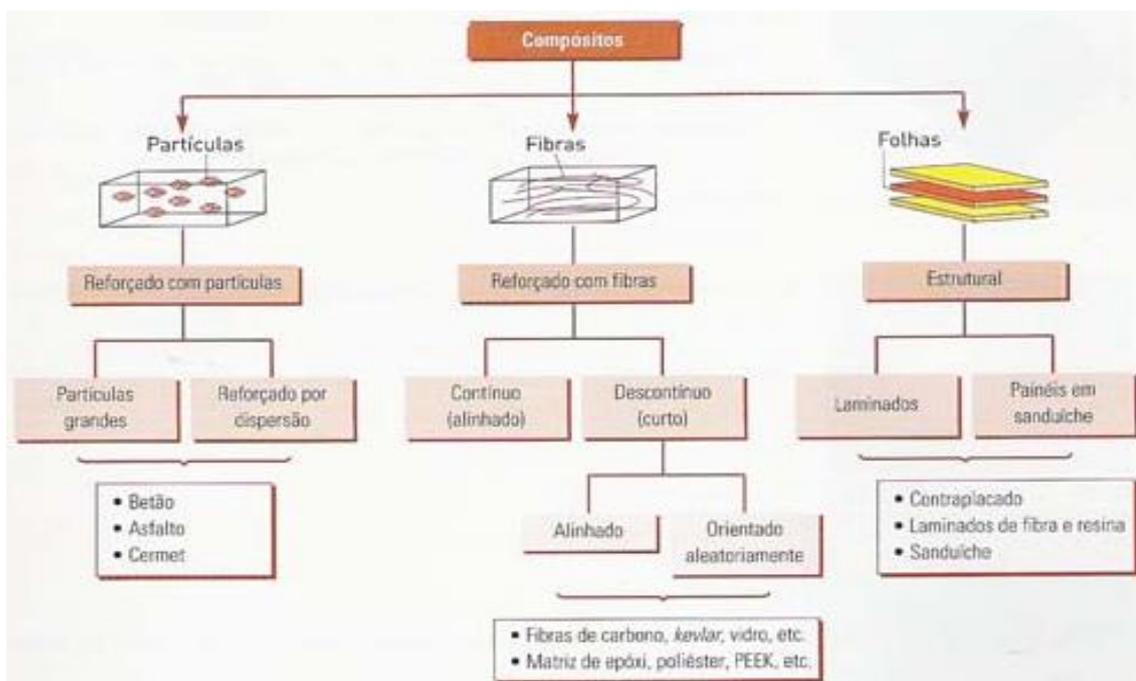


Com a demanda, evolução e tecnologia de fabricação cada vez maior os materiais compósitos vêm apresentando um crescimento significativo na utilização destes materiais nas indústrias de variados segmentos. Estes materiais combinam

propriedades complementares que não é alcançado com componentes isolados. Suas combinações podem ser de pelo menos dois materiais distintos, com interface clara entre eles. Os materiais utilizados nestas combinações podem ser poliméricos, cerâmicos ou metais. [11]

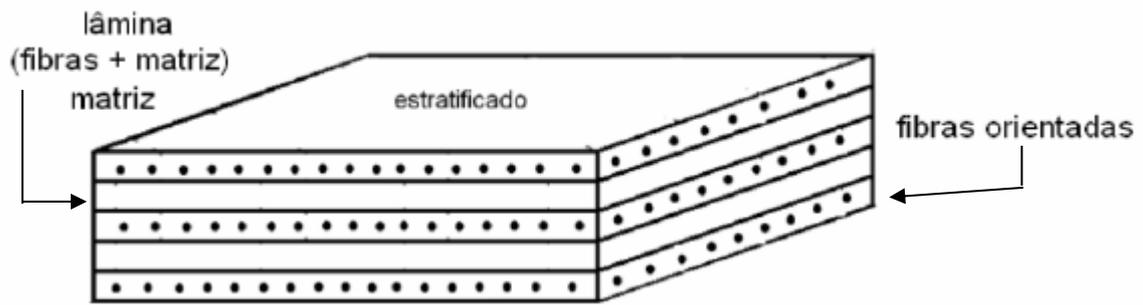
Os compósitos poliméricos apresentam uma grande vantagem se comparados a materiais metálicos. Apresentam uma boa resistência à corrosão, alta resistência e módulo de elasticidade. Para seu devido aproveitamento em aplicações estruturais devem-se ter dados técnicos através de caracterização mecânica e análise térmica. Os mesmos podem ser classificados conforme Figura 4 que apresenta o tipo de material conforme o seu específico reforço, que neste trabalho é apresentado como reforço com partículas. [12]

Figura 4 - Classificação dos materiais Compósitos [12]



Existem estudos micromecânicos, ou seja, estudos que consistem na verificação da interação de materiais a nível microscópico de modo a identificar seu comportamento. O resultado das propriedades de cada lâmina se dá a partir das frações volumétricas das fibras e da matriz, conforme apresenta Figura 5. [13]

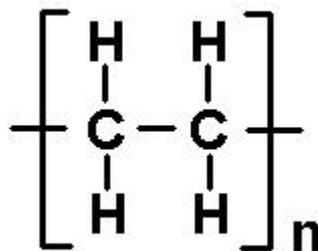
Figura 5 - Compósito Polimérico [13]



3.2 MATRIZ POLIMÉRICA

Os polímeros são macromoléculas composta por unidades menores repetitivas denominadas de meros. Dependendo da estrutura química do mero as propriedades do polímero variam, especialmente no comportamento térmico, mecânico e reológico. Conforme pode ser observado no exemplo de um polímero (polietileno, PE) na Figura 6. [11, 14]

Figura 6 - Representação da estrutura polimérica do PE [14]

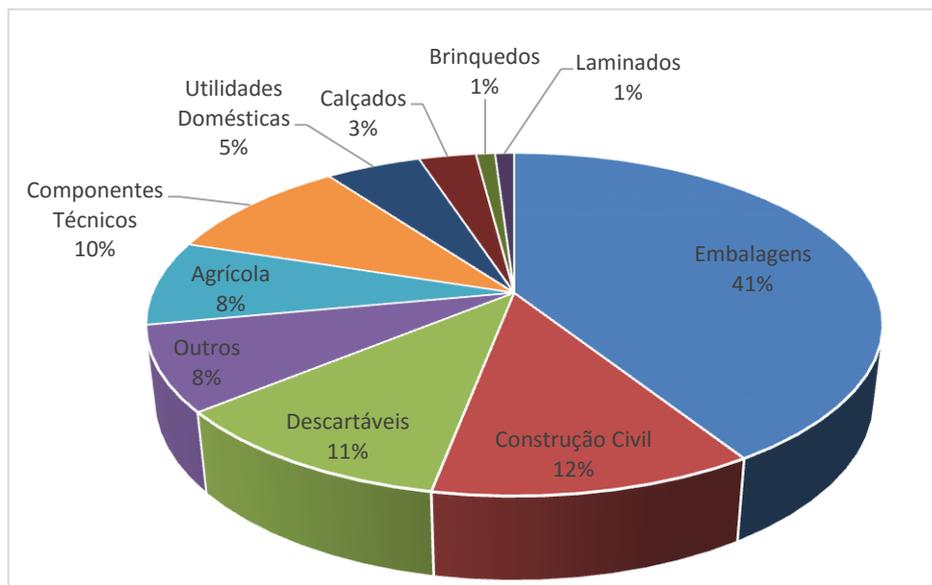


Esses polímeros podem ser naturais, como a seda, a celulose, as fibras de algodão, etc., ou sintéticos, como o polipropileno (PP), o poli (tereftalato de etileno) (PET), o polietileno (PE), o policloreto de vinila (PVC), o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) entre outros.

Os polímeros podem ser classificados como termoplásticos, termofixos, borrachas e fibras. Os termoplásticos são materiais que, embora sólidos à temperatura ambiente em seu estado final, quando aquecidos acima da temperatura de “amolecimento” tornam-se fluidos e passíveis de serem moldados por ação isolada ou conjunta de calor e pressão. Possuem baixa densidade, boa aparência, são isolantes térmico e elétrico, são resistentes ao impacto e possuem baixo custo, portanto, apresentam uma ampla faixa de aplicações. Devido a estas propriedades o consumo dos polímeros vem crescendo no Brasil e no mundo. No Brasil em 1998 o consumo de termoplásticos era de cerca de 3×10^6 ton, em 2000 foram produzidos cerca de 850 e 660 mil ton de PP e de PVC; em 2002 a produção de PET, de polietileno de alta densidade (PEAD) e de PS foi cerca de 350, 800 e 314 mil ton, respectivamente. [15]

A Figura 7 apresenta a demanda de consumo da matriz polimérica convencional, o que indica que temos um forte mercado em embalagens. Este resultado está alinhado com nível mundial.

Figura 7 - Segmentação de mercado de polímeros no Brasil (Adaptado de [16])



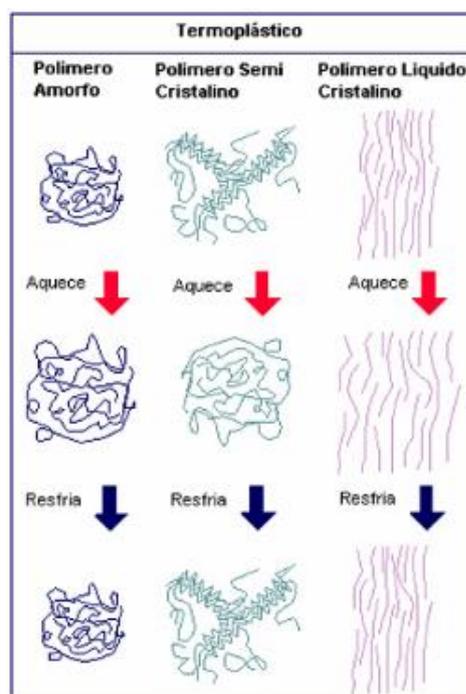
3.2.1 Termoplásticos

Os termoplásticos possuem cadeias poliméricas predominantemente lineares, eventualmente ramificados e são facilmente moldados quando submetidos ao calor. Permitem vários ciclos de aquecimento, conformação e resfriamento. [17]

Assim, eles não resistem tanto à deformação quanto os termofixos e por isso são mais resistentes à ruptura. A diferença básica entre eles é que para romper um plástico rígido é necessária muita tensão com pouca energia. Os plásticos flexíveis, apesar de sofrerem ruptura a uma tensão menor, absorvem mais energia - que é dissipada com sua deformação - precisando então, de mais energia que os plásticos rígidos para serem rompidos. [17]

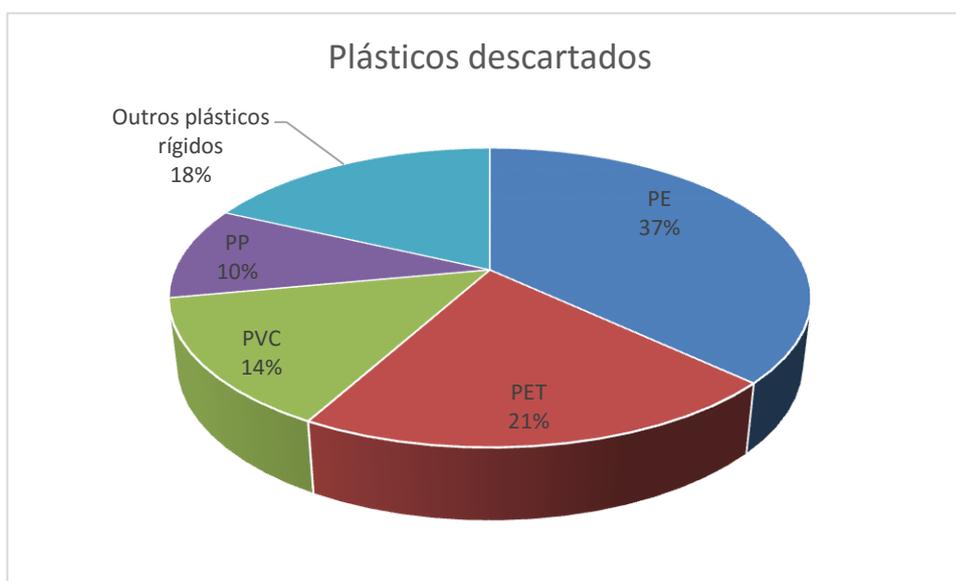
Os termoplásticos quando aquecidos sofrem enfraquecimento das forças intermoleculares, o que o caracteriza pela sua flexibilidade. Quando resfriados, voltando a seu estado anterior, enrijecem novamente. Esse ciclo de aquecimento e resfriamento pode ser repetido inúmeras vezes, sendo essa a sua principal vantagem, porém dependendo das condições de reprocessamento há perda nas suas propriedades, especialmente no desempenho mecânico. [18]. A Figura 8 apresenta uma representação de como a estrutura do termoplástico comporta-se diante deste ciclo de aquecimento e resfriamento.

Figura 8 - Comportamento da Estrutura de um termoplástico (Adaptado de [19]).



O plástico normalmente encontrado para reciclagem e reuso é composto basicamente por termoplástico, pois apresenta a boa característica de ser submetido a temperatura e retornar ao seu estado inicial. [18]. A Figura 9 apresenta uma distribuição média do que é encontrado dos resíduos descartados no ambiente.

Figura 9 - Distribuição de resíduos plásticos descartados (Adaptado de [18], 2010)

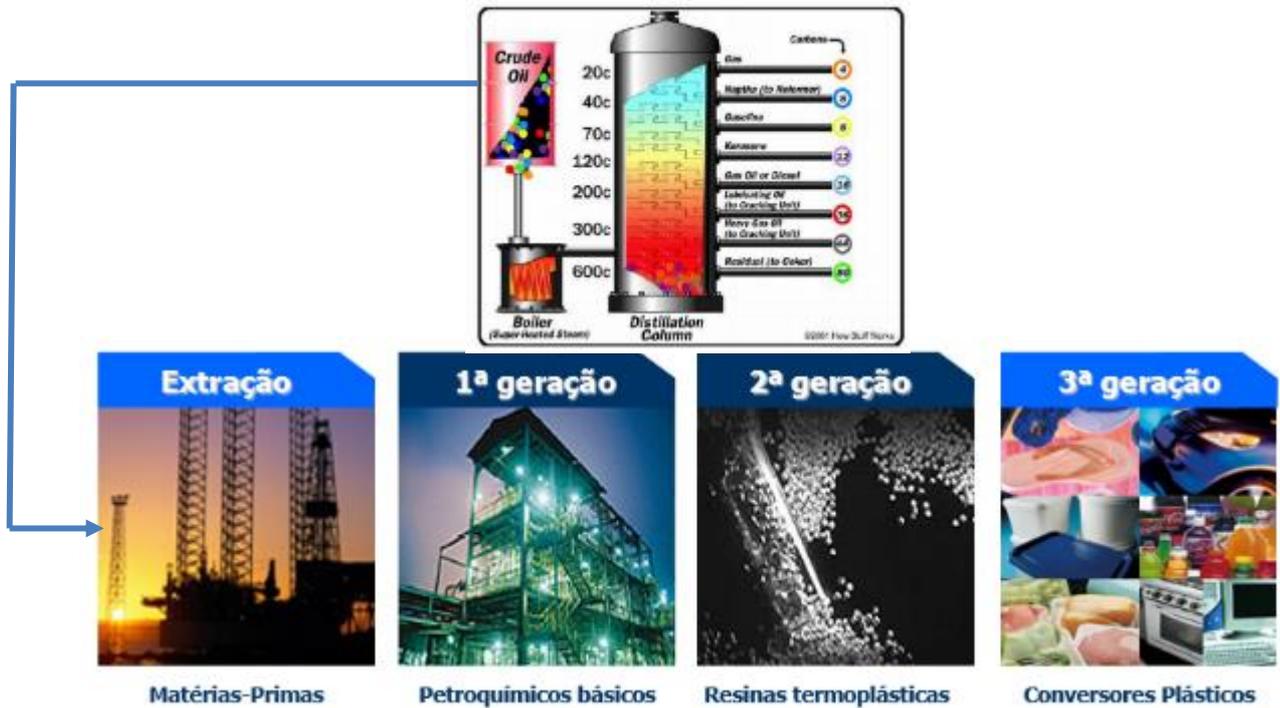


3.2.2 Poliolefinas

Poliolefinas são formadas pela polimerização de hidrocarbonetos insaturados conhecidos como olefinas. Para a produção de poliolefinas podemos destacar o ciclo de produção onde tem-se a indústria de matérias-primas, que extrai do petróleo a nafta. A nafta é a matéria-prima básica para produção das poliolefinas. A nafta é extraída através do refino do petróleo por um processo chamado de destilação ou craqueamento. Esta nafta vai para as indústrias de primeira geração que é produzido os petroquímicos básicos, basicamente o etileno (eteno). O eteno é enviado para as indústrias de segunda geração que são as responsáveis por transformar o eteno em resina termoplástica. Essa resina termoplástica é enviada às indústrias de terceira geração que são os conversores do plástico. A Figura 10 apresenta o ciclo simplificado de produção.

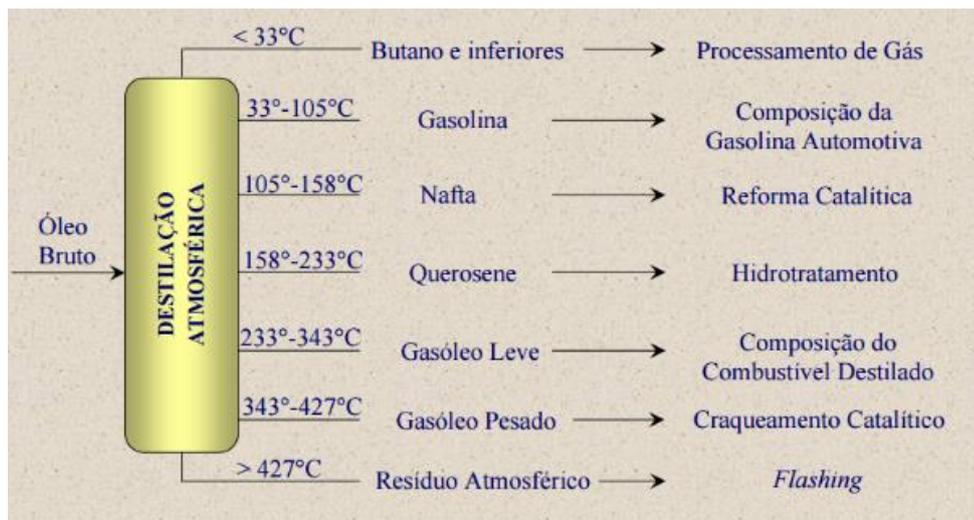
Figura 10 - Ciclo básico de produção das poliolefinas

Refino de Petróleo



A destilação atmosférica é normalmente a etapa inicial de transformação realizada em uma refinaria de petróleo. A Figura 11 aborda uma listagem dos tipos de produtos extraídos e seu destino final.

Figura 11 - Tipos de produtos a partir da destilação atmosférica



As poliolefinas são as principais resinas do setor de plásticos por suas variadas propriedades. Elas são os plásticos com menor custo no mercado. São fortes, resistentes e têm uma boa barreira ao vapor de água. Assim, como suas

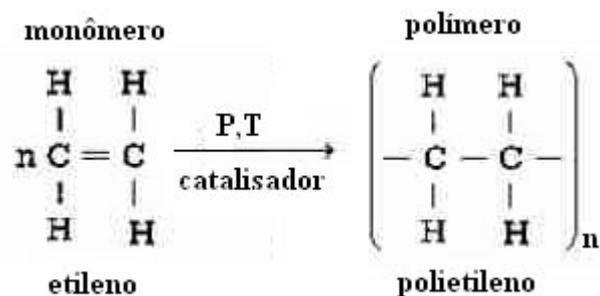
propriedades estão continuamente sendo estudadas para melhor desempenho, seu valor vem crescente ao longo dos tempos.

As poliolefinas são formadas pela polimerização de certos hidrocarbonetos insaturados conhecidos como olefinas. O polietileno e o polipropileno são de longe as poliolefinas mais importantes utilizadas para embalagens. [20]

3.2.3 Polietileno

Os polietilenos (PE) são polímeros semicristalinos, flexíveis e sendo que suas propriedades são relativamente afetadas pela proporção entre as fases amorfa e cristalina. A fase cristalina é constituída por lamelas planares que se apresentam como cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em ziguezague. São polímeros muito utilizados, uma vez que são inertes quando comparados à maioria dos produtos químicos devido a sua característica parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. O PE é umas das resinas termoplásticas mais utilizadas para a produção de embalagens plásticas. [21 – 23] A Figura 12 mostra sua fórmula estrutural e a fórmula do monômero.

Figura 12 – Reação de obtenção de polietileno



Existe atualmente a produção de diversos tipos de PE. Essa diversidade de polietilenos é proporcionada pelos vários processos de polimerização existentes (catalisadores, variáveis de processo, tipos e concentrações de comonômeros, co-catalisadores entre outros). Estes polietilenos podem ter ramificações de diversos tamanhos. Essas ramificações podem ser curtas, sendo cadeias de menor tamanho com uma quantidade limitada de carbonos ligados, enquanto ramificações de cadeia longa possuem muito carbonos ligados. Uma ramificação é considerada longa quando for maior que a massa molar crítica para entrelaçamento do polímero, a qual

alguns pesquisadores definem como uma ramificação com mais de 140 carbonos para que seja reologicamente significativa, outros consideram como ramificações que correspondem a cerca de 2100 g/mol (175 carbonos). [24 – 27]

Os polietilenos são classificados como: Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE); Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE); Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE); Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM ou UHMWPE); Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD ou ULDPE) e polietileno reticulado (XLPE). [7, 28]

A diferença entre os polietilenos está basicamente em seu método de polimerização, o grau de cristalinidade, a densidade, a temperatura de fusão e as ramificações características deste. Conforme suas propriedades apresentam aplicações direcionadas a seguimentos comerciais [29]. Logo, estas características contribuem para diferentes propriedades de cada polímero. Na Tabela 2 estão apresentadas algumas propriedades típicas dos principais tipos de polietileno.

Tabela 2 - Propriedades dos principais polietilenos

Propriedades	PELBD	PEBD	PEAD	PEUAPM
Densidade (g. cm⁻³)	0,910-0,925	0,915-0,935	0,941-0,967	0,93
Temperatura de Fusão (°C)	125	106-112	130-133	132
Tensão de Ruptura (MPA)	14-21	6,9-17,2	18-30	20-41
Elongação até a Ruptura (%)	200-1200	100-700	100-1000	300
Módulo de Flexão (MPA)	248-365	415-795	689-1654	-
Resistência ao Impacto Izod (J/m)	-	0,67-21	27-160	Não Quebra
Dureza (Shore D)	41-53	45-60	60-70	-

3.2.4 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)

O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) é um polímero semicristalino, de poucas ramificações, com número de insaturações de aproximadamente zero, com densidade média (na média de 0,930 g/cm³), branco e

opaco, com uma temperatura de transição vítrea entre -100°C e -125°C e uma temperatura de fusão de 135°C , com uma cristalinidade em torno de 45 % em geral.

Podemos comparar suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas com os demais polímeros conforme Tabela 3. [30]

Tabela 3 - Comparação de propriedades do PEUAPM com demais polietilenos

Testes DIN, ASTM	Propriedades	Densidade dos polietilenos			PEUAPM
		Baixa	Média	Alta	
Físicas					
D(53479)	Densidade (g/cm^3)	0,910-0,925	0,926-0,940	0,941-0,965	0,928-0,941
D(53473)	Absorção de água 24h, 3mm de espessura (%)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mecânicas					
D(53455)	Resistência à tração ($10^2 \text{ Kg}/\text{cm}^2$)	0,4-1,4	0,8-2,4	2,1-3,8	2,8-4,2
D(53455)	Alongamento na ruptura (%)	90/800	50/600	20/1000	200/500
D(53457)	Módulo de flexão ($10^4 \text{ Kg}/\text{cm}^2$)	0,08-0,5	0,5-1,0	0,7-1,5	0,7-1,2
D256 (ASTM)	Resistência ao impacto (kg)	Não quebra	---	---	Não quebra
D785 (ASTM)	Dureza Rockwell R	10	15	65	67
Térmicas					
D(52812)	Condutividade térmica ($10^{-4} \text{ cal}/\text{s cm}^2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)	8,0	8,0-10,0	11,0-12,4	11,0
D(52328)	Expansão térmica linear ($10^{-5} \text{ cm}/^{\circ}\text{C}$)	20	15	14	15

O PEUAPM é uma resina linear, com um peso molecular cerca de 10 vezes maior que os polietilenos convencionais. Devido ao seu peso molecular estar na faixa de $3,0 \times 10^6$ a $10,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$, apresenta propriedades únicas como elevada resistência ao impacto e ao desgaste por abrasão, e baixíssimo coeficiente de

fricção, o que o torna um material autolubrificante. Devido à sua elevada viscosidade do fundido é, principalmente, processado através de extrusão RAM e moldagem por compressão, que envolve compactação e sinterização do polímero em pó sob temperatura e pressão. [31]

Suas excelentes propriedades o classificam como um plástico de engenharia e permitem que possa ser usado nos mais diversos tipos de indústria como na construção civil, de alimentos, bebidas, automotiva, naval, militar, papel e celulose, máquinas agrícolas entre outros. [31]

Sua massa molar por ser significativamente maior proporciona, além de excelentes propriedades mecânicas, uma viscosidade tão alta no estado fundido que o índice de fluidez (190° C / 21,6 kg) aproxima-se de zero.

Sendo assim, não sendo possível o processamento por métodos convencionais, como extrusão, injeção ou sopro e se fazendo necessário de métodos especiais de processamento como moldagem por extrusora RAM ou compressão.

Pode-se elencar como principais qualidades: [32]

- alta resistência ao desgaste por abrasão;
- alta resistência ao impacto;
- baixo coeficiente de atrito.

A resistência à abrasão do PEUAPM é maior do que a maioria dos termoplásticos e superior aos materiais e equipamentos que sofrem muito desgaste. A Figura 13 mostra um comparativo, em mm, do desgaste a abrasão do PEUAPM e outros materiais, considerando o aço SAE 1020 como referência (valor menor = menor desgaste). [33]

Figura 13 - Desgaste a abrasão do PEUAPM comparado a outros materiais. (Adaptado de [33])

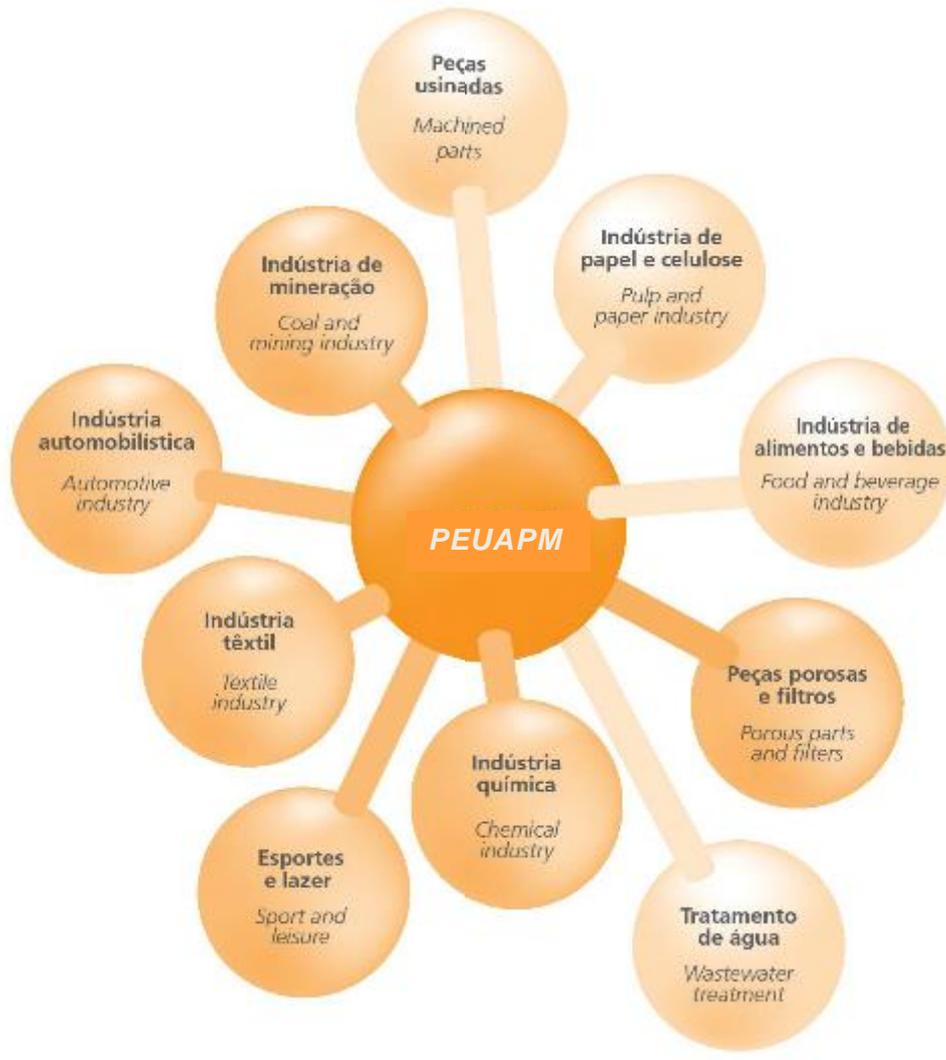


No PEUAPM, à medida que se aumenta a massa molar tem-se a melhora da resistência ao desgaste por abrasão e conseqüentemente a resistência ao impacto é diminuída. Possui ainda baixo coeficiente de atrito estático e dinâmico. Este polímero também possui propriedades bem diferenciadas em relação aos polietilenos convencionais e que o classificam como um plástico de engenharia. Isto se deve à maior quantidade de moléculas de ligação interlamelares, proporcionada pelo seu alto peso molecular e que ocasiona uma redução do grau de cristalinidade [34].

Segundo dados da ABPOL, 2012 atualmente a produção de PEUAPM, no Brasil, representa 1% do mercado mundial, que corresponde de 110 a 120 mil toneladas/ano.

Dentre as aplicações desse polímero de engenharia podemos citar engrenagens, perfis e outras, conforme mostra a Figura 14.

Figura 14 - Materiais de Polímero de ultra alto peso molecular (Adaptado de [33])



3.3 CARGAS

As cargas agregadas aos compósitos podem ser especificadas como sólidos, não solúveis, que, quando misturada aos polímeros em quantidades suficientes, tendem a reduzir seu custo e alterar suas propriedades. Essas cargas podem ser do tipo particulado ou fibroso e, ainda serem classificadas como orgânicas ou inorgânicas. [10]

Devido aos elevados preços dos materiais derivados do petróleo, as cargas começaram a ser empregadas em materiais poliméricos entre as décadas de 60 e 70. Com a incorporação destas cargas, os fabricantes tinham como principal objetivo

a redução de custos com viabilidade econômica, para assim poderem evitar oscilações bruscas na produção. A necessidade despertou interesse e aumentou o uso técnico destas cargas, levando ao grande desenvolvimento na área de compósitos. Com isso, a ideia de utilizar um determinado material somente como carga ficou ultrapassada e teve-se a oportunidade de ganhos nas propriedades mecânicas e agregação de valor dos polímeros termoplásticos. [35]

As cargas podem ser classificadas, quanto a seu uso, em: [35]

- Cargas de reforço: onde há o aumento das propriedades mecânicas da matriz;
- Cargas de enchimento: pode modificar as propriedades do material e ainda reduzir custos;
- Cargas funcionais: alteram as propriedades específicas do produto, como a condutividades elétrica.

Em busca de uma melhor solução para isto, diversas pesquisas e trabalhos na área de compósitos poliméricos foram e estão sendo realizados para inserir ao meio socioambiental. As pesquisas nesta área vêm crescendo e desenvolvendo-se com grande velocidade e as principais linhas de pesquisa se apropriam de aplicações para modificadores naturais, principalmente quanto à utilização de fibras naturais [36]. As fibras naturais podem ser denominadas fibras "*in natura*", encontradas no próprio ambiente ou após beneficiamento. As fibras naturais podem ser:

- fibras de origem animal;
- fibras de origem vegetal;
- fibras de origem mineral.

Dentre estas fibras pode-se destacar a utilização de fibras naturais de origem vegetal, em razão da enorme variedade de plantas disponíveis na biodiversidade, e que têm um amplo campo de pesquisa, e por ser uma fonte de recurso renovável. No Brasil, existe uma grande variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. As fibras e cargas naturais vegetais,

que têm origem ou não de resíduos, especializada como potenciais agregadores aos polímeros termoplásticos são [36]:

1. Fibras nativas brasileiras: sisal, coco, juta, rami, curauá, fibra de bagaço de cana de açúcar e soja;
2. Fibras do exterior: kenaf, fique e hemp;
3. Amidos;
4. Resíduos de madeira: estes resíduos são comercialmente denominados farinha de madeira ou pó de madeira;
5. Casca de arroz, trigo e outros cereais.

O processo de misturar e agregar outros materiais ao polímero permite melhorar determinadas propriedades, com poucas mudanças das propriedades além de reduzir custos do polímero. As principais propriedades que, geralmente, se necessita melhorar com o processo de mistura são: resistência ao impacto, resistência térmica, resistência química e resistência ao envelhecimento. [17]

As propriedades mecânicas e reológicas dos termoplásticos podem ser alteradas principalmente pelo tamanho médio da partícula empregada na matriz polimérica. Devido ao alinhamento da carga, no sentido da força aplicada, durante o processamento, a fricção da carga altera a viscosidade do material (propriedade reológica). Além disso, essa fricção pode gerar aglomerados de carga, aumentando sua viscosidade. As cargas podem ser de partículas inertes (carbonato de cálcio, talco, micro esferas de vidro), reforçantes (fibra de vidro, elastômero com negro de fuma), borrachas (butadieno) ou fibras (serragem, casca de arroz, algodão, papel, amianto, fibra de vidro). A Figura 15 mostra as características dos tipos mais usados de cargas em termoplásticos. [37]

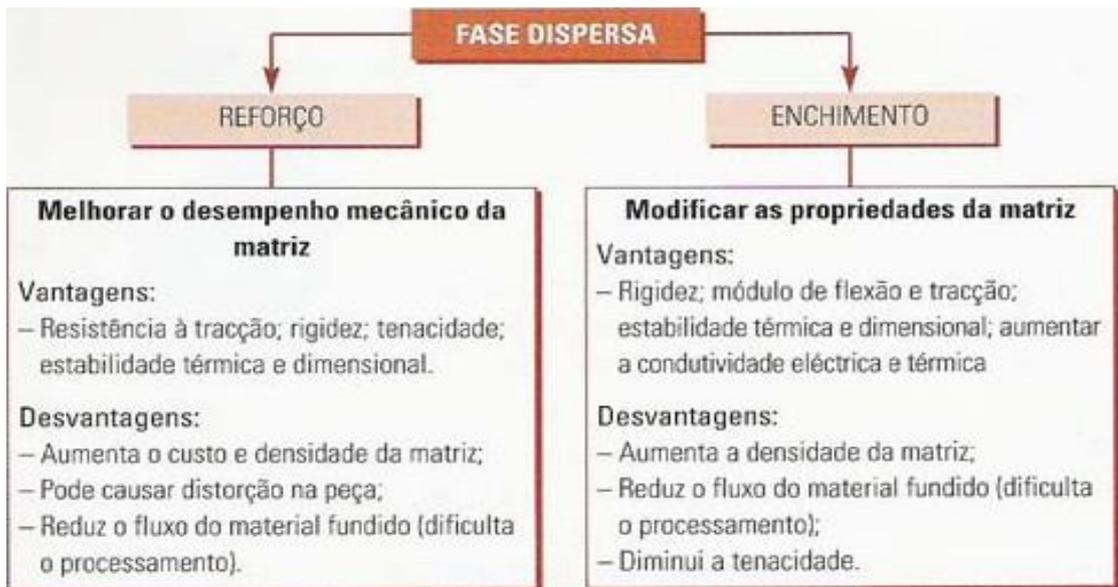
Figura 15 - Características das cargas em termoplástico (Adaptado de [37]).

Tipo de Partícula	Forma	Relações de dimensões L=comprimento W = largura E = espessura	Exemplos	Ilustração
Esfera	Esferoidal	L = 1 W = 1 T = 1	Vidro (esfera e micro esfera)	
Cubo	Cúbica Prismática Romboédrica	L = 1 W = 1 T = 1	Calcita Pelospato	
Bloco	Tabular Prismática Pinacóide	L = 1,4 - 4 W < 1 T = 1 - <1	Calcita Feldspato Sílica Barita Gipsita Nefelina	
Laminar	Escamas Lâminas Hexágono	L = 1 W < 1 T = 1/4 a 1/100	Mica Talco Grafite Alum. Hidr.	
Fibra	Acicular Alongada Fibrosa	L = 1 W = < 1/10 T = < 1/10	Wolastonita Tremolita La de Rocha F. Vidro F. Cerâmica F. Fosfáticas Asbetos	

Segundo Rabello [35], os tipos de cargas, utilizadas em matrizes poliméricas, podem variar conforme seu tipo, como, por exemplo, de enchimento e de reforço. As cargas de enchimento possuem a finalidade direcionada para redução de custo, ao contrário das cargas de reforço que alteram as propriedades mecânicas do produto. [33] O reforço contribui para a resistência mecânica do material, enquanto que a matriz une as fibras, conservando a sua disposição geométrica, bem como as protegendo do ambiente exterior. [38]

A Figura 16 ilustra estes dois tipos de carga apresentando suas vantagens e desvantagens na utilização de cada uma delas.

Figura 16 - Vantagens e desvantagens da fase dispersa na matriz (Adaptado de [39])



3.4 CARGAS ORGÂNICAS

O crescimento do consumo de fibras orgânicas no Brasil tem aumentado nos últimos anos. Os resíduos gerados, desta ascensão produtiva podem criar uma importante fonte de matéria-prima para produção de componentes, dependendo das quantidades disponíveis e da dispersão geográfica. [38]

As fibras orgânicas são fibras naturais, de origem vegetal ou animal, como algodão, lã, seda, linho, cânhamo, casca de arroz entre outras. Estas fibras podem apresentar boas propriedades mecânicas conforme mostra a Tabela 4. [40]

Tabela 4 - Características das fibras naturais (Adaptado de [40])

Propriedade	Característica
Densidade	Baixo
Custo	Baixo
Renovável	Sim
Reciclável	Sim
Consumo de energia	Baixo
CO2 neutro	Sim
Abrasão para máquinas	Não
Risco a saúde quando inalado	Não
Eliminação	Biodegradável

Dezenas de fibras vêm sendo estudadas para reforço polimérico. Nesta revisão bibliográfica, a título de comparação foi utilizada a fibra orgânica (casca de arroz) com grande potencial de reforço para o emprego em compósitos poliméricos, bem como as características necessárias para a caracterização destas fibras. As características desta fibra serão discutidas a seguir.

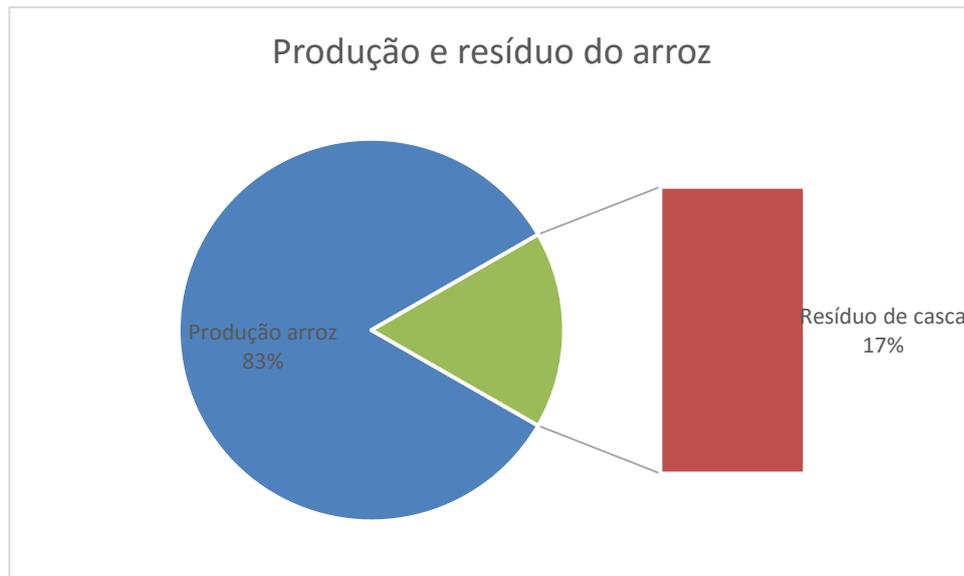
3.4.1 Casca de Arroz (CA)

A cultura da produção arrozeira no Rio Grande do Sul tem importante papel fundamental na economia da região. É a principal atividade econômica em inúmeros municípios do Estado, especificamente na metade sul. Estudo realizado pelo IRGA em 1996, em 18 municípios da região sul do Estado, constatou que o arroz ocupava 49,8% da área plantada das principais culturas temporárias naquela região. Em termos de valor da produção, o arroz detinha 78,1%. [38]

Com uma produção anual de cerca de 10 milhões de toneladas de arroz, o Brasil ocupa o décimo lugar na lista dos produtores mundiais. Em 2002, de acordo com dados do IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, o estado líder na produção foi o Rio Grande do Sul, responsável por 51,61% da safra. Estima-se atualmente uma produção mundial de 100 milhões de toneladas de arroz a cada ano – um volume considerável de grãos, de cascas desse produto agrícola e de cinzas resultantes da queima desse resíduo da indústria arrozeira. [6]

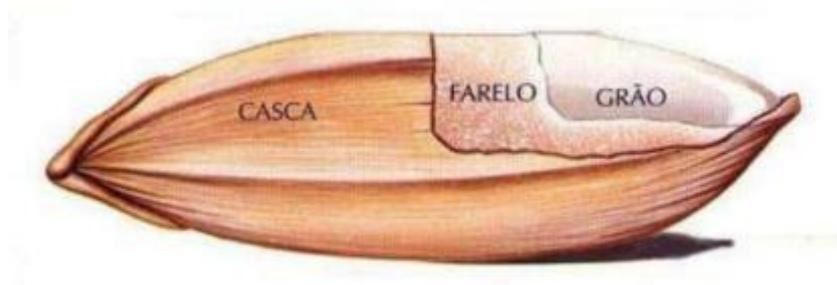
A mesma fonte cita que o Rio Grande do Sul tem ocupado lugar de destaque na produção de arroz no contexto nacional. Em 1980, a produção gaúcha correspondia a 23,4% da produção nacional, alcançando patamares superiores a 40% a partir de 1990. A produção gaúcha de arroz cresceu de 874.185 toneladas em 1960 para 5.008.567 toneladas na última safra (base casca), um incremento de 473% (11,53% ao ano). Apenas como comparação, uma fábrica de aglomerados típica utiliza em torno de 150 mil ton/ano de madeira, o que poderia ser substituído pela casca de arroz, por exemplo. A Figura 17 apresenta o quanto é gerado de resíduo a partir da produção de arroz. [38]

Figura 17 - Produção e resíduo do arroz



A casca de arroz, CA é um revestimento ou capa protetora que se forma durante o crescimento dos grãos, conforme apresenta Figura 18. Após o beneficiamento do arroz, a casca se torna um subproduto sem valor comercial, pois apresenta um elevado teor de sílica tornando-se um produto com baixo valor nutricional tanto para humanos, quanto para animais. [41]

Figura 18 - Composição casca de arroz (CA)



Devido à dificuldade de um destino final adequado para esse resíduo, há diversos estudos em desenvolvimento para uso da casca de arroz como carga.

A casca por ser um lignocelulósico, ou seja, conjunto de macromoléculas orgânicas complexas constituídas muitas vezes de pectinas, ligninas, hemicelulose e celulosas as quais podem estar ligadas ou não entre si, que introduz vantagens em relação às cargas inorgânicas tradicionais, incluindo sua natureza renovável, a baixa densidade ($0,114 \text{ g.cm}^{-3}$), propriedades não abrasivas, resistência mecânica e

rigidez. Uma destas vantagens, a densidade, pode ser comparada com outros tipos de fibras na Tabela 5. [37]

Tabela 5 - Densidade de fibras convencionais (Adaptado de [39])

Fibra	Densidade, g.cm ⁻³
Casca de Arroz	2,65
Algodão	1,5 - 1,6
Juta	1,3
Linho	1,5
Sisal	1,5
Madeira	1,2 - 1,5

Esta baixa densidade da CA, quando introduzida no polímero termoplástico, proporciona uma redução de massa específica aliado a um aumento de resistência mecânica, torna-o um compósito polimérico avançado [7]. A CA apresenta uma estrutura granular, insolubilidade a água, alto nível de estabilidade química e alta resistência mecânica. Sua composição comum é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição da casca de arroz [42]

Componentes	Porcentagem (%)
Celulose	43,5
Hemicelulose	22
Lignina	17,2
Cinzas Minerais	11,4
Outros	5,9

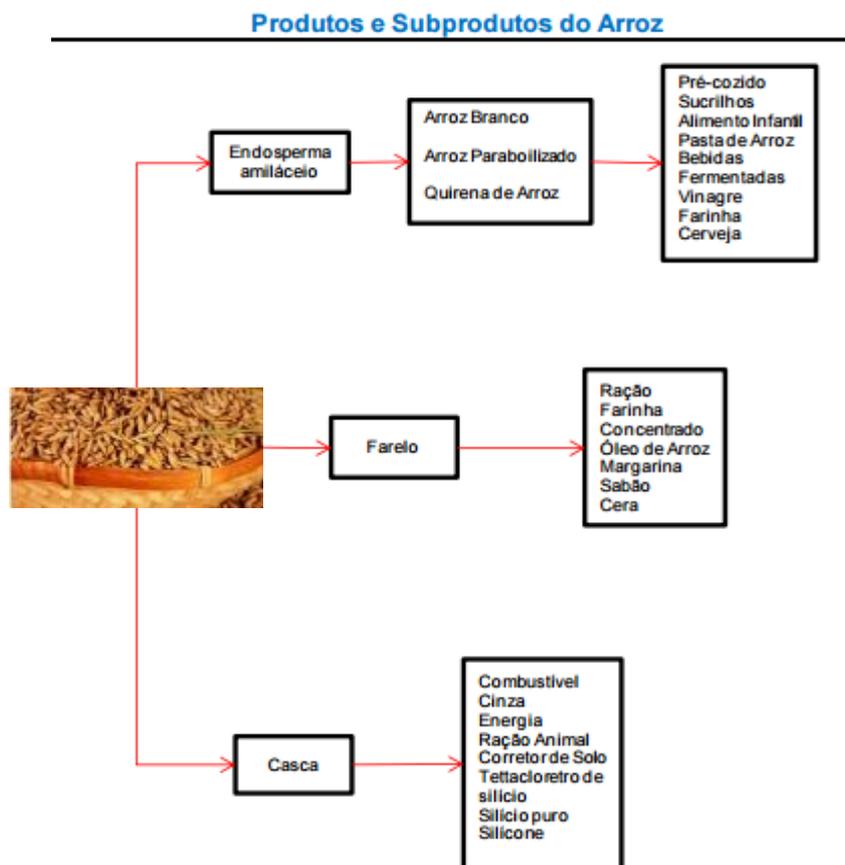
Também pode-se verificar suas propriedades, composição presente, elementar e nutricional conforme apresenta Tabela 7.

Tabela 7 - Composição geral da casca de arroz [39]

Propriedades (%)	Composição Elementar (%)	Componentes Presentes (%)	Composição Nutricional (%)
Voláteis: 59,5	Carbono: 44,6	Celulose: 34,4	Proteína: 2,3-3,2
Umidade: 7,9	Hidrogênio: 5,6	Hemicelulose: 29,3	Lípídeos: 0,4-0,7
Cinzas: 15,3- 24,4	Oxigênio: 49,3	Lignina: 19,2	Amido: 1,8
			Fibra Dietética: 77,3

O arroz é um produto que contém vitaminas B e E, proteínas, carboidratos, lipídios, minerais, ácidos fenólicos e etc. Bem como o arroz apresenta diversos subprodutos entre eles o farelo, ração para cachorro, a cinza, a casca entre outros, conforme Figura 19. [8]

Figura 19 - Produtos e subprodutos derivados do arroz



4. EXPERIMENTAL

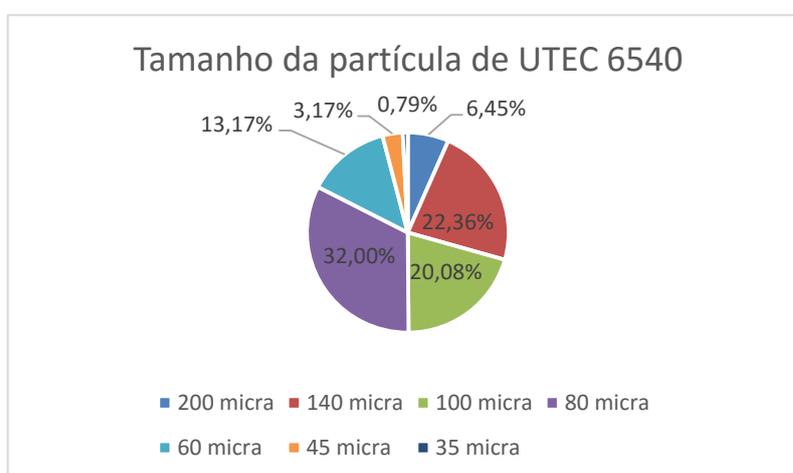
Neste capítulo serão descritos os materiais bem como a metodologia utilizada para realização das misturas e finalmente os ensaios de caracterização

4.1 MATERIAIS

O polímero utilizado foi um Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM), de diferentes *grades*, ou seja, resíduo de processo, destinado ao segmento de plásticos de engenharia, produzido pela Braskem S/A, fornecido na forma de pó. Seus *grades* variam de acordo com a massa molar e o tamanho médio da partícula. A massa molar pode variar de 3 milhões g/mol a 10 milhões g/mol e o tamanho médio da partícula pode ser baixo, em torno de 150µm, ou alto, em torno de 225µm. Como foi utilizado vários *grades* (resíduo de processo) misturados de PEUAPM, a densidade média neste estudo foi de 0,93g.cm⁻³.

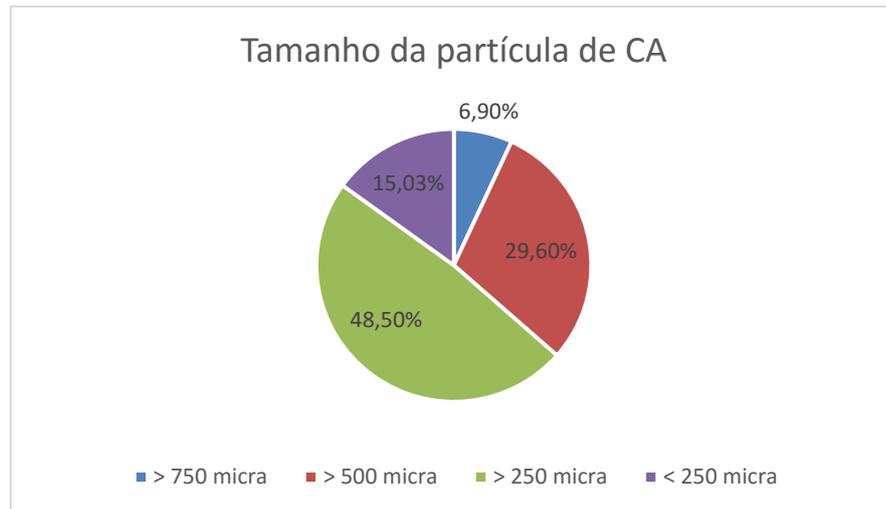
A título de comparação de resultados de todos os testes realizados com o PEUAPM (resíduo de processo) mais a CA foi utilizado como referência de resultados o PEUAPM virgem cujo nome comercial é UTEC 6540, que apresenta uma densidade de 0,925 g.cm⁻³ e massa molar de 7 x10⁶ g.mol⁻¹, cuja resina é produzido pela Braskem S.A. Este polímero apresenta uma distribuição de tamanho de partícula conforme Figura 20.

Figura 20 - Tamanho da partícula de UTEC 6540



Outro material utilizado foi a casca de arroz (CA) em dois formatos: inteira e moída. A casca moída utilizada apresenta uma densidade média de $0,13\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e possui um tamanho de partícula conforme mostrado na Figura 21.

Figura 21 - Tamanho da partícula de CA

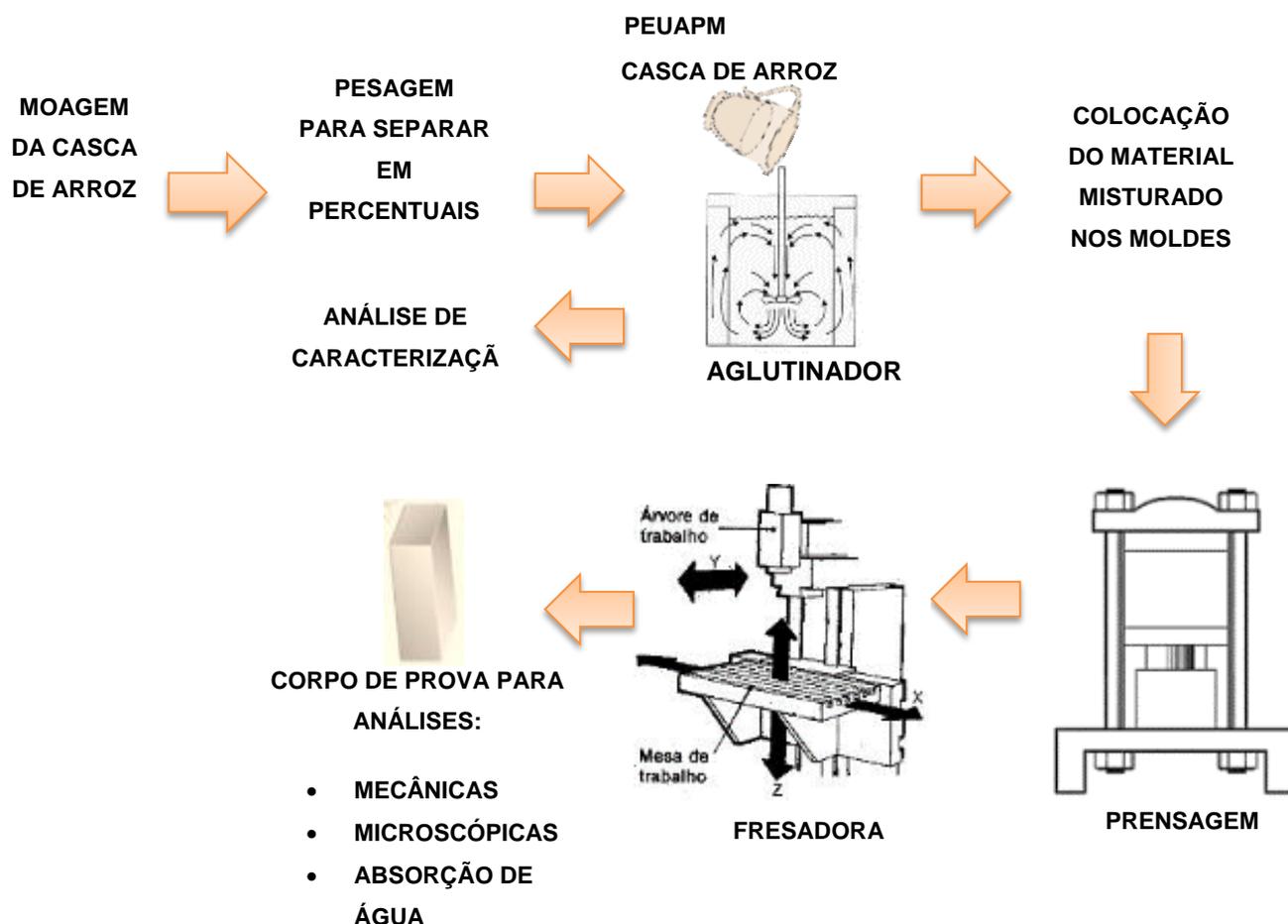


4.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

4.2.1 Homogeneização

Para realizar a mistura e homogeneização do PEUAPM com a casca de arroz (CA) foi utilizado um misturador e deixado operar por uma hora. Os percentuais de proporção em massa de CA utilizados para este estudo foram de 20%, 30% e 40%. Após esta mistura foram prensadas no formato de chapas na prensa de 100 ton sem resfriamento a uma temperatura de 200°C para depois confeccionar os corpos de prova através da fresadora. A Figura 22 apresenta o fluxo do processo completo.

Figura 22 - Diagrama de Fluxo da metodologia



As placas prensadas com os dois tipos de granulometria de CA: a CA inteira e a CA moída foram avaliadas. Para o primeiro caso foram realizados apenas ensaios mecânicos devido a visível degradação térmica da casca. A placa de casca de arroz inteira (PCAI) teve uma diferença no processo de preparação: a CA não foi colocada em moinho, apenas misturada a matriz polimérica. A Figura 23 mostra a diferença entre as duas chapas testadas, onde a figura (a) é com a CA inteira e a figura (b) com a CA moída.

Figura 23 - Chapas com CA inteira e moída



4.2.2 Confeção das chapas dos compósitos de PEUAPM/CA

Após a mistura do PEUAPM com os diferentes teores de CA foram moldados em chapas circulares com diâmetro de 230mm em prensa térmica, usando temperatura na placa superior e inferior de 200°C.

De acordo com Islabão, 2005, após alcançar a temperatura de 200°C, de 5 minutos em 5 minutos foi necessário ir reduzindo a temperatura até 180°C, pois foi percebido que a temperatura mais elevada ocorria a queima da casca de arroz. Esta queima indicou a degradação da casca e poderia vir a influenciar nas análises posteriores. Para a fusão do polímero, esta temperatura não iria influenciar uma vez que sua temperatura de fusão é de 128 °C a 135 °C.

Na prensagem foi utilizada uma prensa com uma pressão de compressão de até 100 ton. Esta prensagem ocorre em dois estágios, onde primeiramente é aplicada uma força de 12 toneladas durante 10 minutos e após, elevada a pressão para 35 toneladas, permanecendo assim durante 30 minutos.

Para a confecção das chapas é utilizado um cálculo de volume para cada tipo de molde, onde este cálculo fornece a quantidade de massa a ser utilizada para obter a espessura desejada.

Devido à grande diferença de densidades entre o PEUAPM e a casca de arroz, foi necessário calcular uma densidade média para que o volume da mistura utilizado para cada tipo de molde mantivesse a espessura da chapa desejada de acordo com a necessidade de cada corpo de prova.

Para o compósito com percentual de 20 % foi utilizada uma densidade de 0,766 g.cm⁻³, para o de 30 % foi utilizada 0,686 g.cm⁻³ e para o de 40 % foi utilizado 0,555 g.cm⁻³.

A desmoldagem foi após resfriamento do molde em água. A Figura 24 mostra a prensa térmica Carver modelo 100 ton (a) e o molde utilizado (b).

Figura 24 - Prensa térmica (a) e molde positivo (b)



(a)



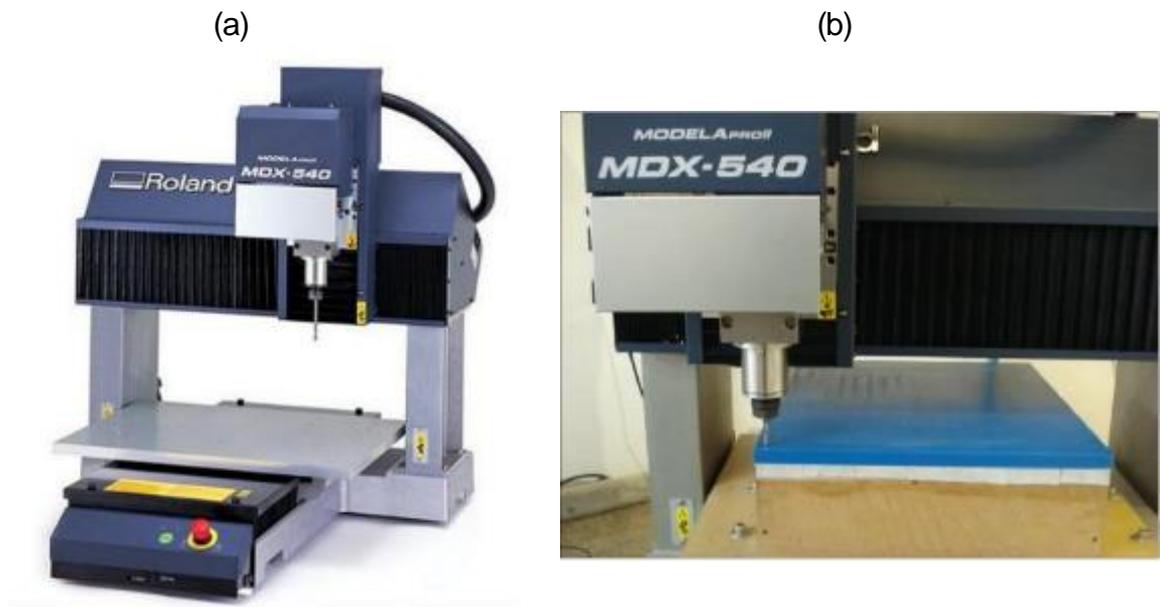
(b)

4.2.3 Preparação dos corpos de prova

Para a obtenção dos corpos de prova foi necessário a usinagem da chapa oriunda da etapa anterior. Essa usinagem foi realizada na fresadora MODELLA PRO II MDX-540 da fabricante Roland que é uma máquina que tem um movimento contínuo. São removidos os cavacos por meio de uma ferramenta de corte chamada de fresa. Os corpos de prova foram confeccionados nas dimensões conforme a norma específica de cada ensaio a ser realizado.

Após esta etapa os corpos de prova foram dispostos às condições de temperatura, umidade relativa do ar e tempo de estabilização, estabelecidas conforme norma norteadora de cada tipo de ensaio. A Figura 25 apresenta a fresa que foram feitos os corpos de prova (a) e uma ampliação da sessão de corte (b).

Figura 25 - Fresa de usinagem das placas dos compósitos de PEUAPM/CA



4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Caracterização das resinas

Para análises termo analíticas pode-se destacar as técnicas mais utilizadas, conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Principais técnicas termo analíticas (Adaptado de [49])

Propriedade física	Principais Técnicas
Massa	Termogravimetria
Temperatura	Determinação da curva de aquecimento Análise térmica diferencial
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial

4.3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi a técnica pode-se medir e avaliar as transições endotérmicas, temperatura de fusão (T_m), e exotérmicas, temperatura de cristalização (T_c), assim como percentual de cristalização ($\%X_c$) dos materiais. Para isto, utilizou-se um DSC da TA Instruments, modelo Q1000.

A quantidade de amostra foi de $6 \text{ mg} \pm 1$. Inicialmente equilibrou-se a amostra à -20°C e em seguida, iniciou-se o primeiro aquecimento (T_{m1}), da amostra com taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 200°C , para eliminar a história térmica da amostra, e foi mantida nessa temperatura por 5 minutos. Posteriormente, a amostra foi resfriada com taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de -20°C mantendo-se a amostra nessa temperatura também por cinco minutos e então iniciou-se o segundo aquecimento (T_{m2}), seguindo o mesmo procedimento do primeiro e, por fim, atingindo-se o equilíbrio à 25°C . Através dessa análise obtém-se a temperatura de fusão do polímero (T_m), a temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade. [43]

4.3.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para esta técnica, utilizou-se um TGA da TA Instruments, modelo Q500. A metodologia consistiu-se equilibrar a amostra em 40°C , e a amostra é mantida nessa temperatura por 1 minuto e após isso ocorre o aumento da temperatura com uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1000°C .

4.3.1.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Para avaliação adesão interfacial de CA com a matriz PEUAPM foi usado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), com prévia metalização das amostras, sendo o Equipamento utilizado para esta análise foi o TM1 da Hitachi, do Laboratório de Microscopia do Centro de Inovação e Tecnologia da Braskem Triunfo, conforme Figura 26.

Figura 26 - MEV TM 1 - Hitachi



4.3.2 Ensaios Mecânicos

4.3.2.1 Dureza

Este método baseia-se na penetração de uma agulha, quando forçada sobre o material a ser analisado e em condições específicas. A resistência à penetração é inversamente proporcional a penetração e por isso o módulo de elasticidade também deve ser levado em consideração.

Os durômetros tipo Shore, determinam durezas A e D para plásticos e borrachas. O intervalo de leitura da dureza deve estar entre 20 e 90 Shore D. Após testes preliminares, o teste aplicado foi a Dureza Shore D, onde o tempo de penetração e estabilização para PEUAPM é de 15 segundos e a massa utilizada para exercer a força é de 5 kg. Após este tempo, é realizado a leitura da dureza. Os corpos de prova foram confeccionados com uma espessura mínima de 6 mm e as medidas aconteceram a 12 mm das extremidades. Este ensaio seguiu a norma ASTM D-2240 (2010) e foi realizada no equipamento Durômetro Bareiss conforme Figura 27.

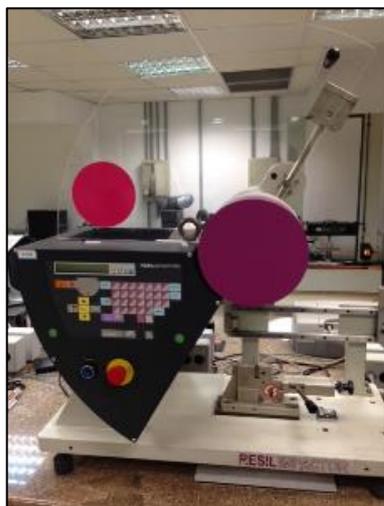
Figura 27 - Durômetro Bareiss



4.3.2.2 Resistência ao Impacto CHARPY

Este tipo de ensaio é realizado através de um pêndulo acelerado pela gravidade que, ao chocar-se com o corpo de prova duplamente entalhado, na forma de uma barra retangular e preso em suas extremidades, determina a capacidade deste em absorver a energia potencial do pêndulo. Este método seguiu a norma (ISO 11542-2, 1998) e foi realizado através do equipamento Resil Impactor- Ceast conforme Figura 28.

Figura 28 - Equipamento para Análise de Impacto Charpy



4.3.2.3 Módulo de Flexão

O módulo de flexão é a análise que avalia a rigidez do material. Durante a flexão, o corpo de prova é submetido a dois tipos de esforços: tração e compressão. A resposta a essa deformação é mostrada pela célula de carga indicada no equipamento e termina quando há rompimento das fibras que sofrem a tração ou quando a deformação atinge 5%. O resultado é uma relação entre a tensão aplicada e a deformação correspondente para qualquer ponto selecionado na curva de tensão deflexão, ou seja é a declividade da reta que une a origem correspondente a deformação estipulada. O módulo secante é calculado através da equação 1:

$$E = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot d^3} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

E: Módulo Secante (Mpa);

L: Espaçamento do suporte (mm);

b: Largura da barra (mm);

d: Espessura da barra (mm);

m: Declividade da reta secante da origem ao ponto estipulado na curva carga-deflexão ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$).

Este ensaio seguiu a norma ASTM D-790 (2010) e foi realizado no Dinamômetro Instron modelo 4204-5500R conforme Figura 29.

Figura 29 - Dinamômetro Instron usado para o ensaio de flexão



4.3.2.4 Resistência à Abrasão

O atrito de um material com outro material mais duro acarreta na remoção de partículas do primeiro e, com isso, podemos definir a propriedade de resistência à abrasão. A principal consequência é o desgaste, que pode ser definido como a perda de massa superficial quando submetido a uma força de atrito (ISO 15527, 2010).

Para este teste, um corpo de prova foi fixado em uma haste giratória e imerso em uma solução de micro esferas de vidro e água por um tempo suficiente para gerar a perda de 50 mg, com um tempo de 24 horas para análise. A perda mássica é convertida em perda volumétrica através de sua conhecida densidade. Índices maiores que 100 indicam uma menor resistência ao desgaste e um índice menor do que 100, uma maior resistência. As análises foram realizadas no equipamento OKS-5 como mostra a Figura 30, que permite realizar o ensaio para até seis corpos de prova simultaneamente, seguindo a norma ISO 15527.

A resistência ao desgaste por abrasão do corpo de prova na forma do índice de abrasão IA, é calculada através da equação:

$$IA = (dg/du) \times \{(mi - mf) / (ref)\} \times 100$$

Onde:

dg: é a densidade do material de referência GUR 4120 (0,9230 g.cm⁻³);

du: é a densidade do UTEC, (0,9250 g.cm⁻³);

mi: é a massa inicial do corpo de prova, (g);

mf: é a massa final do corpo de prova, (g);

ref: é a massa do desgaste da referência, (g).

Figura 30 - Equipamento OKS-5 para ensaio de resistencia a abrasão.



4.3.2.5 Ensaio de Tração

Esse ensaio proporciona o melhor entendimento da reação dos materiais que contém algum reforço, cargas, aditivos ou plastificantes quando submetidos a tração. Esta análise visa determinar as tensões de escoamento, de ruptura, alongamentos no escoamento e determinar o módulo secante a 1 %. Os resultados são obtidos a partir da curva tensão versus deformação do material.

Este teste seguiu a norma ASTM D-638 (1998) e foi realizado no dinamômetro Instron modelo 5581 conforme Figura 31.

Figura 31 - Dinamômetro Instron usado para ensaio de resistencia



4.3.2.6 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Para este ensaio as amostras são imersas em um líquido de transferência de temperatura (óleo de silicone), provido de um medidor de aquecimento. A taxa de aquecimento utilizada é de $2^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ partindo de 30°C e a temperatura é registrada quando ocorre uma deflexão de 0.25mm do corpo-de-prova sob o centro de aplicação da carga. Este teste visa representar o desempenho mecânico do material a temperaturas maiores do que a ambiente.

Este ensaio seguiu a norma ASTM D-648 (1998) e foi realizado no equipamento HDT 300 VICAT- Ceast conforme Figura 32.

Figura 32 - Equipamento usado para ensaio de HDT



4.3.3 Teste de Envelhecimento Acelerado

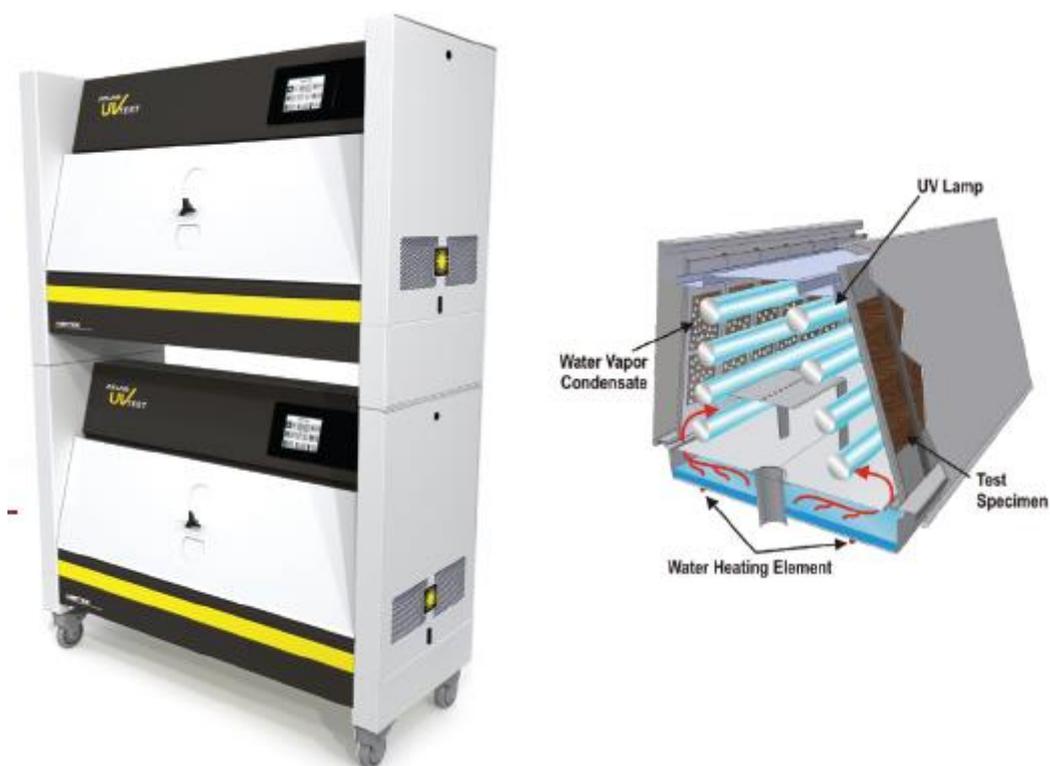
Este ensaio tem por objetivo reproduzir os efeitos da exposição à luz solar e água da chuva ou orvalho sobre amostras não metálicas através de envelhecimento acelerado (C-UV) segundo a norma ASTM G154.

As amostras foram expostas a ciclos repetitivos de radiação proveniente de lâmpadas fluorescentes ultravioleta (UV) e umidade na forma de condensação de vapor d'água. A temperatura de exposição e os ciclos são controlados automaticamente. O envelhecimento acelerado (C-UV) simula os efeitos das intempéries quanto à porção UV da luz solar, chuva e orvalho, não sendo

reproduzidos os efeitos de fatores como poluição, ataques biológicos e exposição à água salgada. As propriedades avaliadas em amostras submetidas ao C-UV não podem ser correlacionadas com a exposição natural.

O equipamento utilizado foi o Sistema acelerado de envelhecimento para não metálicos – CUV marca Atlas, conforme Figura 33 e os corpos de prova foram expostos por 500 horas, tempo equivalente a 9 meses de exposição a intempérie natural.

Figura 33 - CUV Atlas



4.3.4 Ensaio de Absorção de Água

Os ensaios de absorção foram executados de acordo com a norma ASTM D-570, segundo a qual, os corpos de prova devem ser secos durante 24 horas a 50°C, procedendo-se à pesagem. Após isto, o corpo de prova foi mergulhado totalmente em água destilada maximizando a superfície em contato com a água, durante 24 horas a 23°C. Após este procedimento, foi feita a secagem superficial dos corpos – neste caso utilizado papel toalha – e voltou-se a pesar de forma, a saber, qual foi a absorção de água. Por fim, os corpos foram colocados no forno novamente a 50°C

durante 24 horas, e procedeu-se novas pesagens de modo a perceber qual a recuperação que o material teve após a absorção. A Figura 34 apresenta os corpos de prova em imersão na água destilada.

Figura 34 - Ensaio de absorção de água



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS PEUAPM/CA

Neste capítulo será realizada a análise da caracterização qualitativamente e quantitativamente dos compósitos de PEUAPM/CA denominado como UTEC/CA nas proporções mássica 80/20, 70/30 e 60/40, levando em conta cada técnica utilizada.

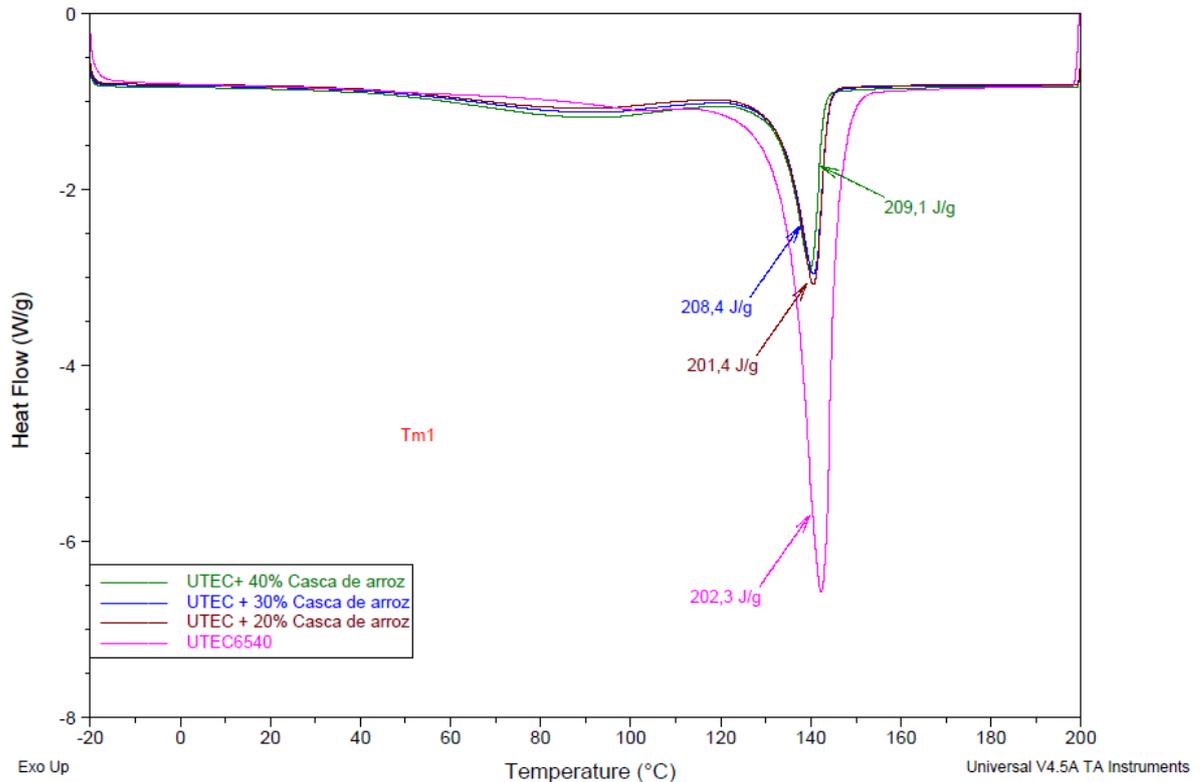
5.1.1 INFLUÊNCIA DA CA NA CRISTALINIDADE DO PEUAPM

Nas Figuras 35 e 36 são apresentadas as curvas térmicas do segundo aquecimento e o resfriamento respectivamente do PEUAPM virgem (UTEC 6540) e dos compósitos PEUAPM/CA nas proporções mássica 80/20, 70/30 e 60/40.

Observa-se que na Figura 35 a um evento endotérmico na curva térmica do PEUAPM e das curvas dos compósitos de UTEC/CA correspondente à fusão do PEUAPM, onde se observa uma mudança pronunciada do pico do PEUAPM (mais intenso) quando comparada aos compósitos, resultado que indica menor quantidade de fase cristalina do PEUAPM, fato devido à presença da CA que dificultou o empacotamento das macromoléculas. Este fato pode ser confirmado por estudos realizados por Alfaro e Silva que mostram que este aumento da temperatura de fusão aumenta principalmente pela presença de cinza na CA. [44]

Em relação aos compósitos verificou-se que não houve mudanças significativas com o formato dos picos entre eles, com o aumento do teor de CA, o que pode ser comparado com o estudo realizado por Fernandes em que as curvas de DSC das amostras são muito similares indicando que a presença de CA, em diferentes proporções, não alterou significativamente o comportamento térmico. O que ficou evidente neste estudo é que com o aumento do percentual de carga a entalpia da reação diminui, já que existe uma menor quantidade de material a reagir. [45]

Figura 35 - Sobreposição dos termogramas dos compósitos UTEC/CA: 80/20, 70/30 e 60/40 do aquecimento

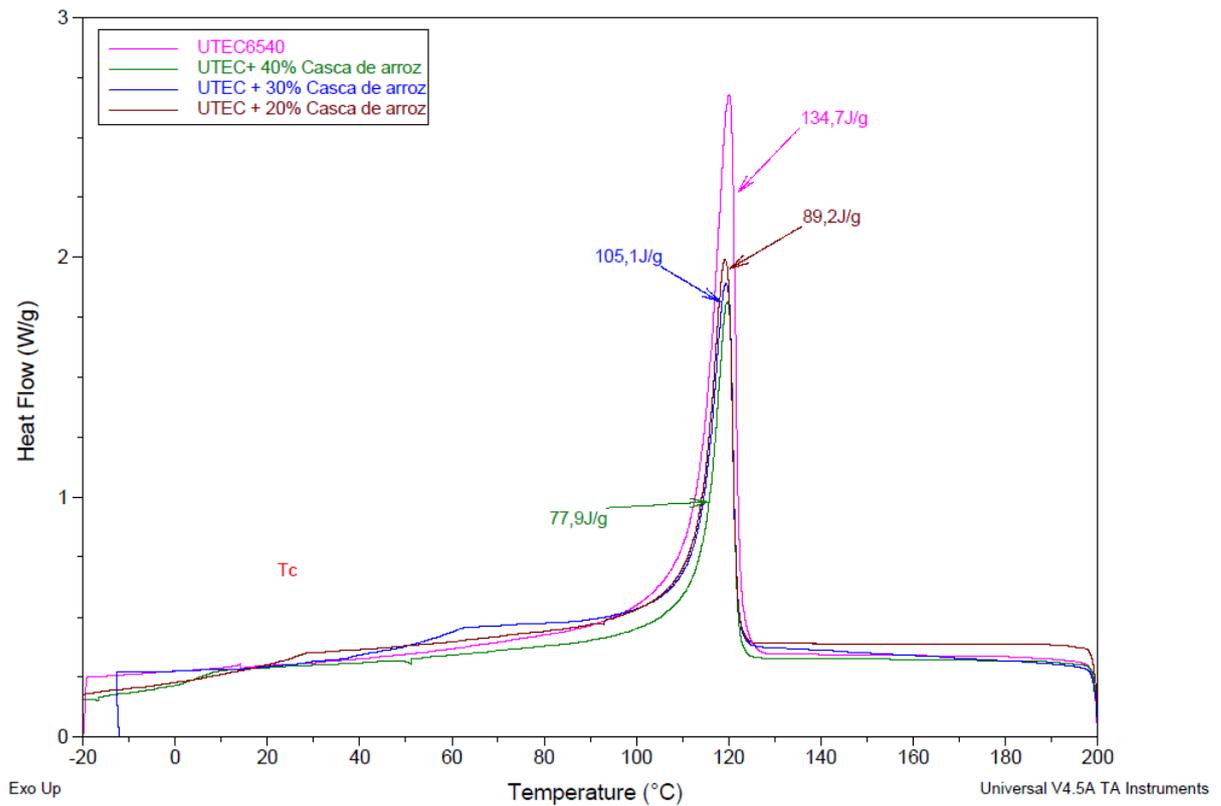


O mesmo comportamento é observado na Figura 36, onde o pico exotérmico correspondente à cristalização do PEUAPM, e aqui também é verificado uma mudança na intensidade do pico. Já entre os compósitos não teve mudanças significativas com o aumento do teor de CA. Segundo Stader et. al., é possível que ramificações de cadeia longa (maior que 26 carbonos) formem cristaltos levemente distorcidos.

Geralmente o grau de cristalinidade dessas cadeias laterais não ultrapassa 10%, mas ainda assim é uma contribuição para a cristalinidade total do polímero o que justificaria um pico maior de cristalinidade. [46]

Ao observar os picos de cristalinidade tem-se que a cristalização é iniciada em temperaturas maiores conforme a diminuição de proporção de CA. Isto é resultado de uma interferência da CA no material cristalino, o que dificulta a cristalização.

Figura 36 - Sobreposição dos termogramas dos compósitos UTEC/CA: 80/20, 70/30 e 60/40 do resfriamento



Na Tabela 9 são apresentadas as propriedades térmicas do PEUAPM e dos compósitos UTEC/CA, tais como: temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), na temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e no percentual de cristalinidade (X_c) obtidas a partir dos resultados na análise de DSC.

Observa-se diferença nos valores das T_m e T_c , do PEUAPM quando comparado com os compósitos, indicando que a presença da CA influencia diretamente na temperatura de fusão e de cristalização do PEUAPM virgem; já entre os compósitos essas temperaturas se mantiveram similares. Com relação ao grau de cristalinidade X_c , observa-se que o PEUAPM apresentou uma alta X_c , já na forma de compósitos, esta teve um decréscimo considerável, porém é possível verificar um ligeiro decréscimo de X_c com o aumento do teor de CA o que indica uma dificuldade para cristalizar a cadeia.

Tabela 9 - T_m, T_c, grau de cristalinidade (X_c) e entalpia (ΔH) das resinas, obtidos por DSC

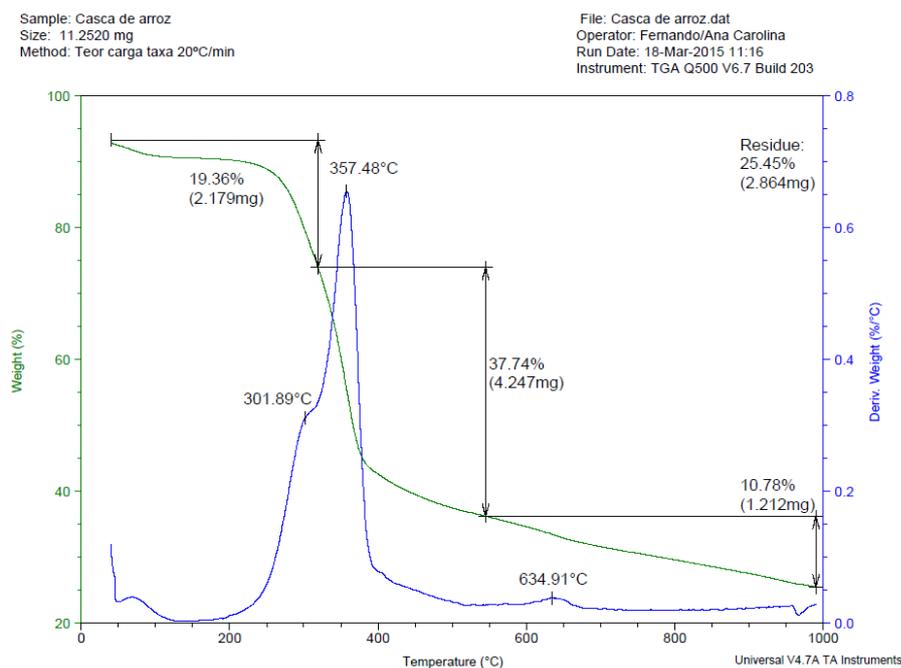
Amostra	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)	T _c (°C)	ΔH_c (J/g)	X _c (%)
UTEC/CA (80/20)	131	201,4	116,93	89,2	34
UTEC/CA (70/30)	131,26	208,4	117,11	105,1	31,46
UTEC/CA (60/40)	130,76	209,1	117,77	77,9	28,83
PEUAPM _{virgem} (UTEC6540)	141,66	202,3	120,48	134,7	74,10

5.1.2 ESTABILIDADE TÉRMICA DOS COMPÓSITOS POR TGA

Com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos compósitos UTEC/CA e de seus componentes (PEAUAPM e CA) foram ensaiadas essas amostras por termogravimetria-TGA.

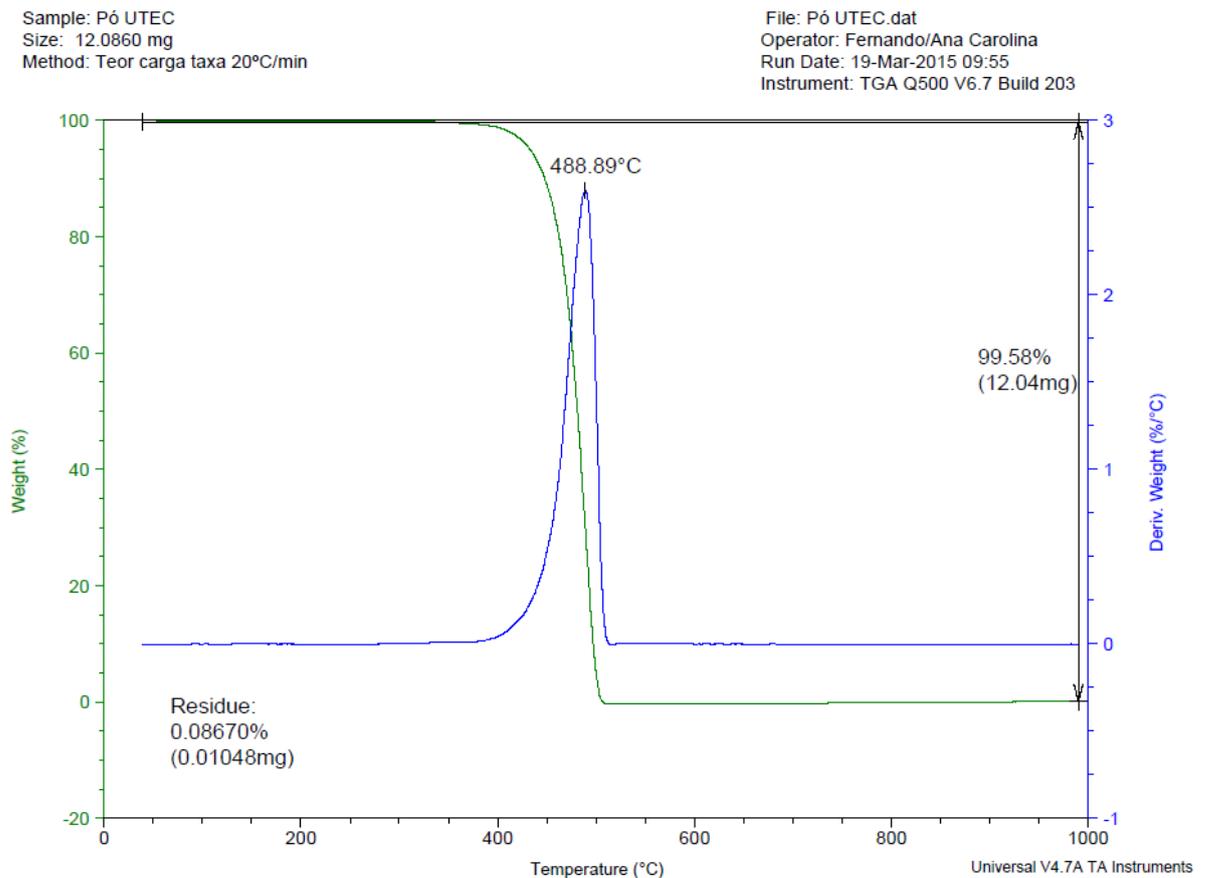
Na Figura 37 são mostradas as curvas de decomposição térmica da CA (TGA) e DTG usada em esta pesquisa, onde observa-se três eventos de decomposição correspondentes a hemicelulosa cujo pico de decomposição máxima foi em 307,89°C, celulosa em 357,48°C e lignina em 634,91°C respectivamente. Esse fato é confirmado segundo Fernandes, devido às características da própria CA, onde a CA pode ser dividida em picos que correspondem a umidade e a matéria orgânica, como hemicelulose, celulose e lignina. [42]

Figura 37 - Análise de TGA na CA



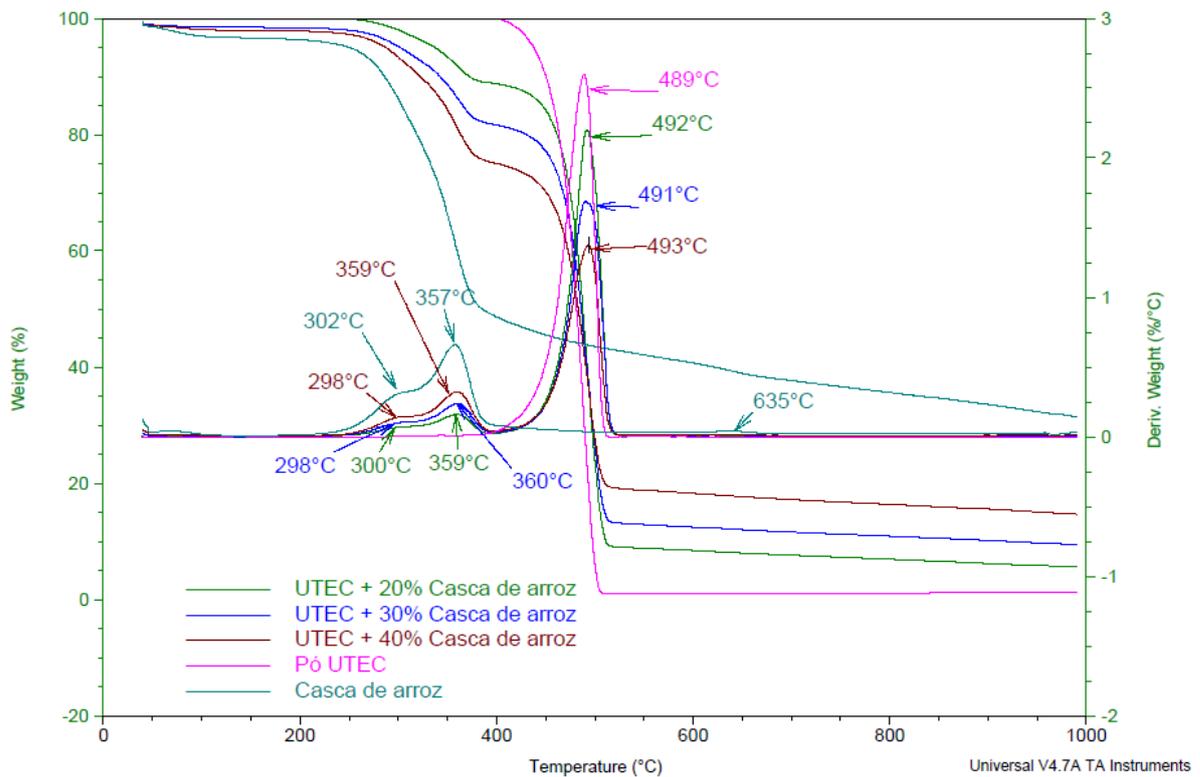
Na Figura 38 são mostradas as curvas de decomposição térmica do PEUAPM (TGA) e DTG onde é observado só um evento de decomposição do polímero cujo pico de decomposição máxima em 489°C. Segundo Savini as curvas de decomposição ocorrem em único evento devido ao incremento de viscosidade deste polímero. [47]

Figura 38 - Análise de TGA do PEUAPM



Na Figura 39 são mostradas as curvas de decomposição térmica (TGA) e DTG dos compósitos de PEUAPM/CA nas proporções mássicas de: 80/20; 70/30 e 60/40 respectivamente.

Figura 39 - Curvas de TGA e DTG dos compósitos de PEUAPM/CA nas proporções mássicas de: 80/20, 70/30 e 60/40 e somente do PEUAPM e da CA



Observa-se nas curvas de TGA dos compósitos da Figura 39 a presença de três eventos notórios de decomposição sendo os dois primeiros correspondentes a CA e o terceiro ao PEUAPM. No compósito PEUAPM/CA (60/40) é bem mais notório os três eventos, devido ao maior teor de CA. Estes resultados são confirmados com os estudos Fernandes e Savini onde o maior pico, em torno de 490°C, refere-se ao PEUAPM e os picos menores é referente a perda de massa da CA, especificamente aos componentes orgânicos contidos na CA como, celulose, a hemicelulose e a lignina. [42, 47]

Fazendo um comparativo dos termogramas individuais (CA e PEUAPM) e dos compósitos PEUAPM/CA, são observadas mudanças no deslocamento das temperaturas e teores de massas perdidas e de cinzas, conforme a Tabela 10.

Tabela 10 - Identificação de massa de CA através do termograma das amostras homogeneizadas

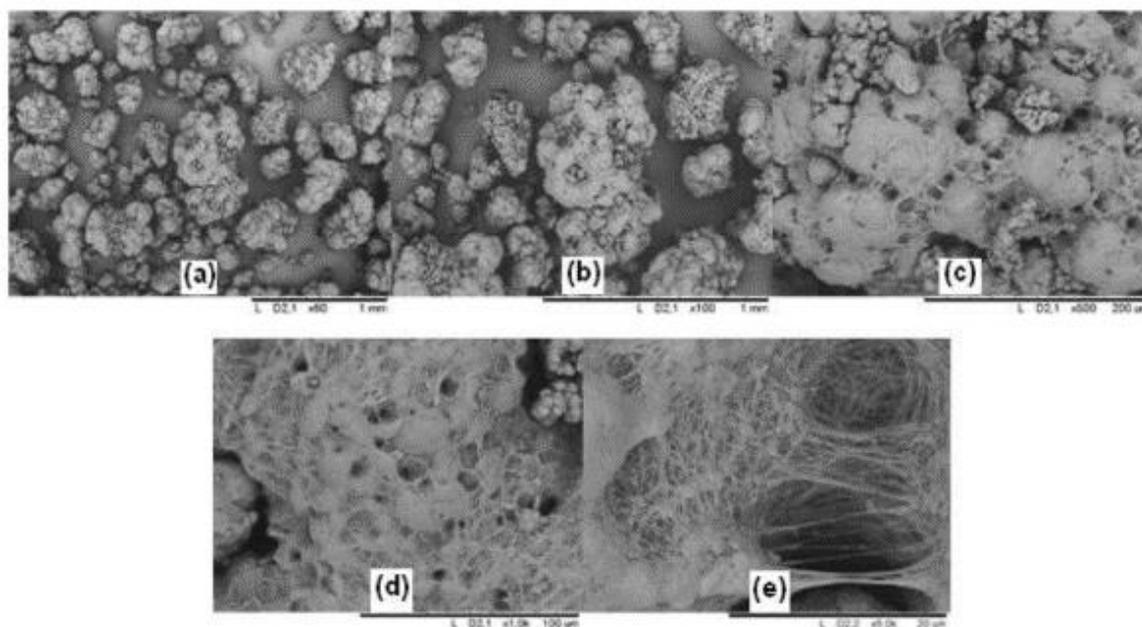
Amostra PEUAPM/CA	TGA					DTG		
	Ti (°C)	% m1	% m2	% m3	Resíduo (%)	Tp ₁ (°C)	Tp ₂ (°C)	Tp ₃ (°C)
100/0	450	-	-	99,58	0,087	489	-	-
0/100	245	19,36	37,74	10,78	25,45	302	357	635
80/20	375	4,7	6,9	83,2	5,1	300	359	492
70/30	340	6,3	11,3	72,1	9	298	360	491
60/40	325	8,1	16,1	60,3	12,9	298	359	493

5.1.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A mostra as imagens das micrografias da superfície dos grânulos de PEUAPM virgem obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Nesta imagem é possível observar a superfície granular porosa, sendo que no interior desses poros observa-se a presença de fibrilas. Esta morfologia também foi observada por Bittencourt et al onde as partículas possuem tamanhos mais variados e superfície mais rugosa e os nódulos estão conectados por fibrilas. [48]

Figura 40 mostra as imagens das micrografias da superfície dos grânulos de PEUAPM virgem obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Nesta imagem é possível observar a superfície granular porosa, sendo que no interior desses poros observa-se a presença de fibrilas. Esta morfologia também foi observada por Bittencourt et al onde as partículas possuem tamanhos mais variados e superfície mais rugosa e os nódulos estão conectados por fibrilas. [48]

Figura 40 - Micrografias do PEUAPM Virgem obtidas por MEV: (a) 60 X; (b) 100 X; (c) 500 X; (d) 1000 X e (e) 5000 X



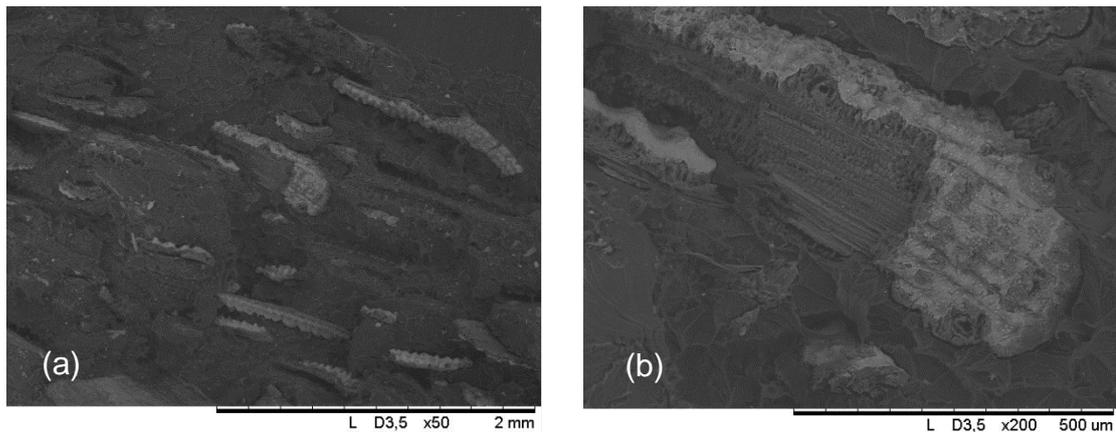
Foram realizadas imagens no MEV após homogeneização das cargas de 80/20, 70/30 e 60/40. As imagens realizadas são referentes ao entalhe, quebra frágil, através do uso do nitrogênio, e imagens da superfície, de acordo com a carga.

A Figura 41 apresenta as micrografias da superfície de fratura dos compósitos de PEUAPM/CA (80/20) obtidas por MEV, onde observa-se a presença da casca de arroz, com uma boa distribuição na matriz de PEUAPM (Fig.41-a).

Na imagem da Figura 41-b é possível observar a superfície ondular e rugosa da casca de arroz. Também se verifica a presença de vazios na interface entre a casca de arroz e a matriz, indicando má adesão entre ambas fases devido à natureza polar da CA pelos seus componentes polares (hemicelulosa, celulosa e lignina) e apolar da matriz.

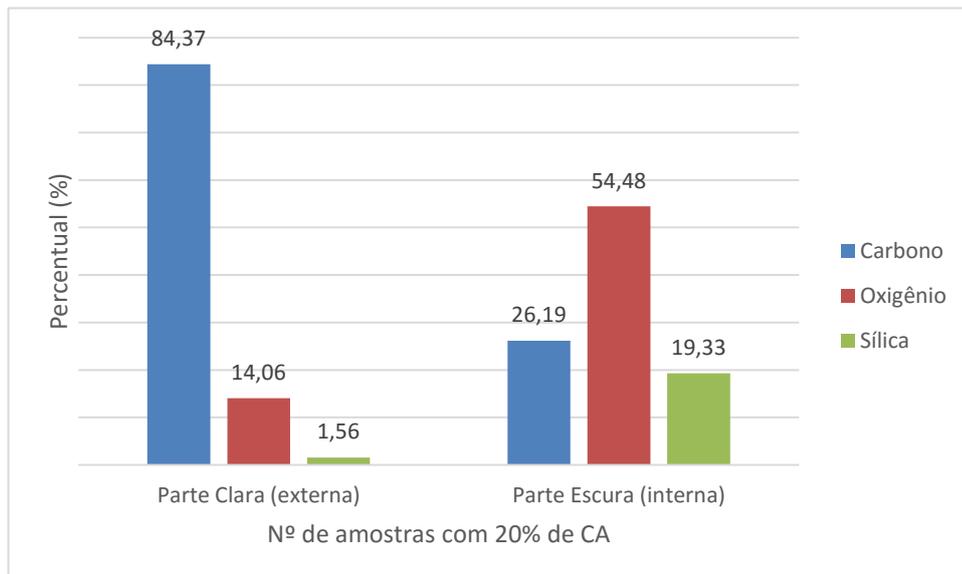
Esta morfologia também foi observada por Oliveira onde pode-se observar a epiderme externa e interna da CA. E assim, observado a presença de estrutura cristalinas que contribuem para a diminuição da área superficial. [49]

Figura 41 - Imagem de MEV em quebra frágil para o PEUAPM com carga de 20% de CA: (a) 50 X e (b) 200 X



A Figura 42 apresenta os resultados de EDS do compósito PEUAPM/CA (80/20), especificamente na região da casca de arroz. Observa-se que a composição da casca da parte externa prevalece o carbono, e depois o oxigênio com pouca sílica, que pode ser explicada pelas ceras e extrativos presentes na superfície da casca externa; já na parte interna da CA tem mais oxigênio, seguido de carbono e sílica, devido a presença dos componentes polares da CA. [50]

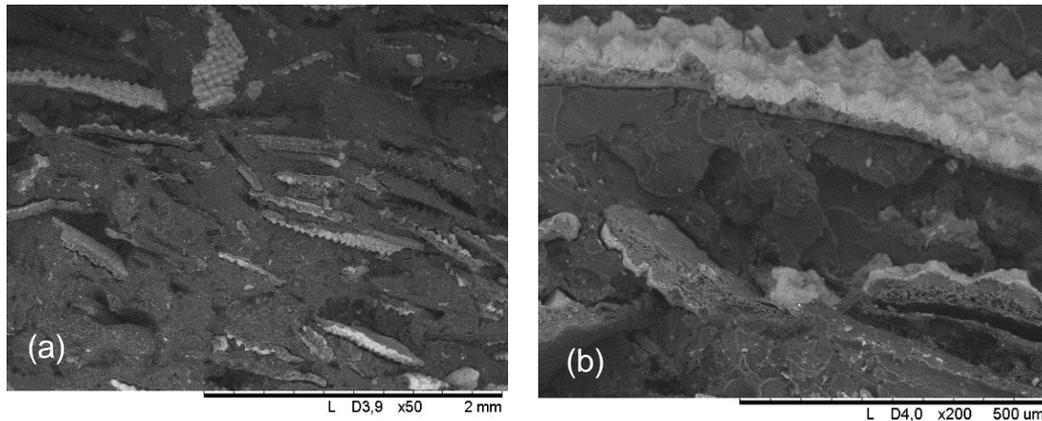
Figura 42 - Resultados do EDS do compósito UTEC/CA (80/20)



A Figura 43 apresenta as micrografias da superfície de fratura dos compósitos de PEUAPM/CA (70/30) obtidas por MEV, onde evidencia-se a presença da CA com uma uniforme distribuição na matriz de PEUAPM (Fig.43-a). Na imagem da figura

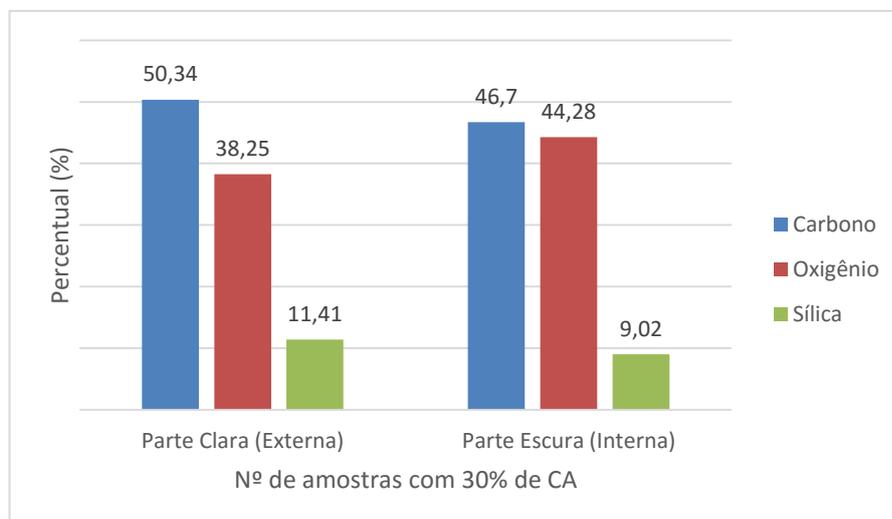
43-b é possível visualizar a CA com uma ampliação maior, o que conseguimos identificar sua estrutura, como epiderme e aspecto. Nesta homogeneização é possível identificar a dificuldade de adesão da CA a matriz polimérica. Estes aspectos morfológicos também foram estudados e identificados como uma estrutura celular e porosa resultante de lignina e celulose presentes na CA. [49]

Figura 43 - Imagem de MEV em quebra frágil para o PEUAPM com carga de 30% de CA: (a) 50 X; (b) 200 X e (c) 1000 X



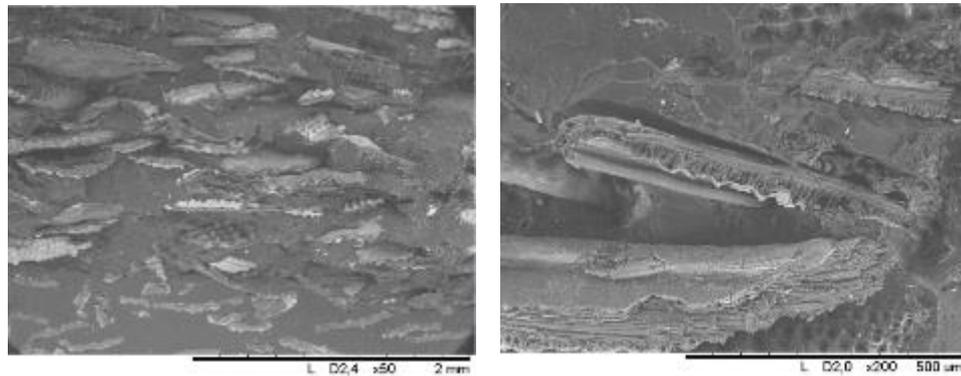
A Figura 44 apresenta os resultados de EDS do compósito PEUAPM/CA (70/30), especificamente na região da casca de arroz. Observa-se que a composição da casca da parte externa prevalece o carbono, pois a CA quando parcialmente queimada gera um teor de carbono mais elevado e em consequência uma coloração mais escura. Quando ela é inteiramente queimada resulta em uma cor branca ou púrpura, o que está diretamente relacionado com as impurezas presentes e as condições de queima. [49]

Figura 44 - Resultados micro análise de Raio X – 30% de CA



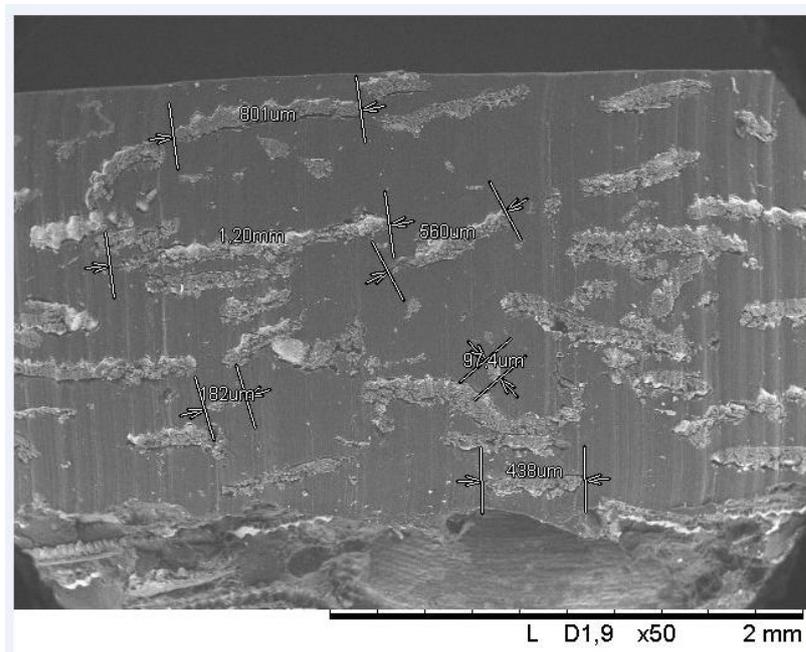
A Figura 45 apresenta as micrografias da superfície de fratura dos compósitos de PEUAPM/CA (60/40) obtidas por MEV, onde evidencia-se uma presença mais evidente da CA, por ter maior concentração de CA, com uma uniforme distribuição na matriz de PEUAPM (Fig.45-a). Podemos identificar claramente o formato da CA e a dispersão na matriz polimérica (Fig. 45-b). Podemos observar que houve uma incompatibilidade entre a CA e a matriz, pois as propriedades das cargas afetam diretamente a compatibilização influenciando na distribuição e dispersão, conforme Fernandes. [45]

Figura 45 - Imagem de MEV em quebra frágil para o PEUAPM com carga de 40% de CA: (a) 50 X e (b)200 X



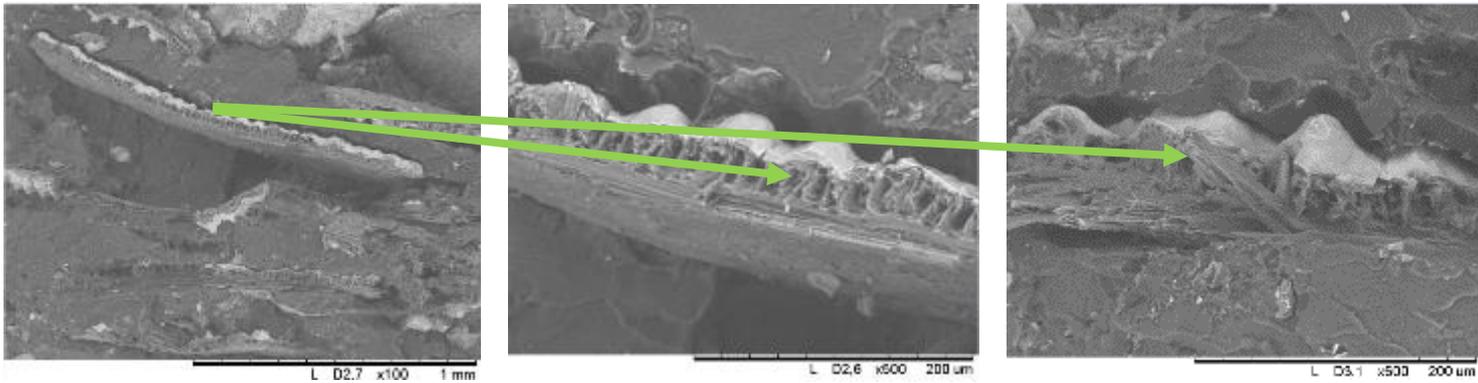
Foi realizado a análise morfológica dos compósitos de PEUAPM/CA (60/40) para identificar as medidas da CA com homogeneizada a matriz polimérica. A Figura 46 representa esta imagem. Estas medidas corroboram com o estudo realizado por Nascimento uma vez que o tempo de moagem da CA afeta diretamente o tamanho da partícula. [51]

Figura 46 - Medidas de CA encontradas na amostra com 40% de CA



A Figura 47 apresenta três imagens com ampliações diferentes do compósito de PEUAPM/CA (60/40), para mostrar o local onde foi realizada a micro análise de EDS para identificação dos elementos que compõem este material.

Figura 47 - Imagem utilizada para análise de EDS



Conforme Figura 48 e Figura 49 podemos identificar a maior presença de carbono, tanto na parte mais clara como na parte escura da CA. Vale ressaltar que a CA não sofreu nenhum tipo de tratamento além da moagem. Este fato faz com que o valor de sílica não seja tão elevado como constatado na bibliografia. [41] Porém este alto teor de carbono está relacionado diretamente as condições de queima e impurezas presentes na CA. Com isso sua coloração tende a ser preta, mas pode variar entre cinza e branca. [52]

Figura 48 - Resultados micro análise de Raio X - parte mais clara da imagem

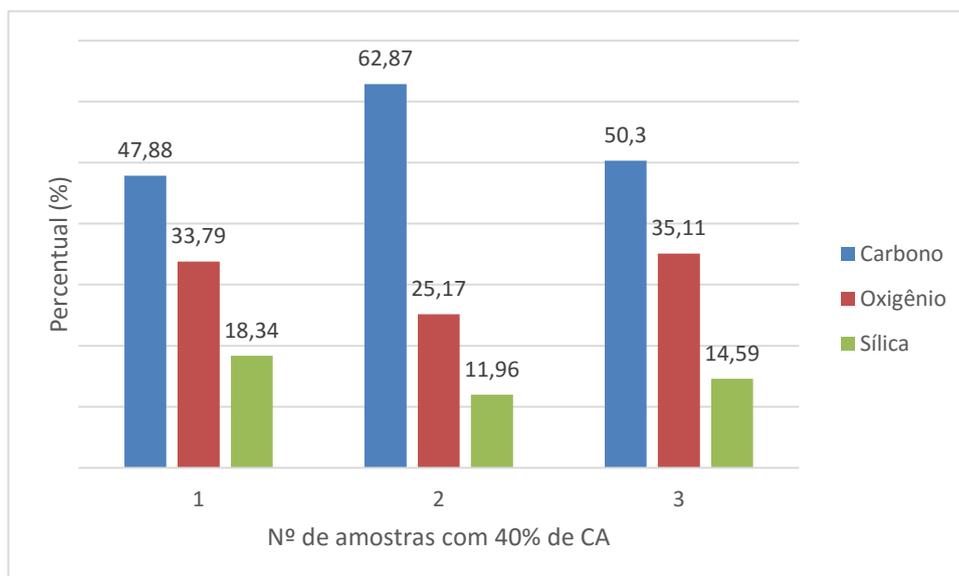
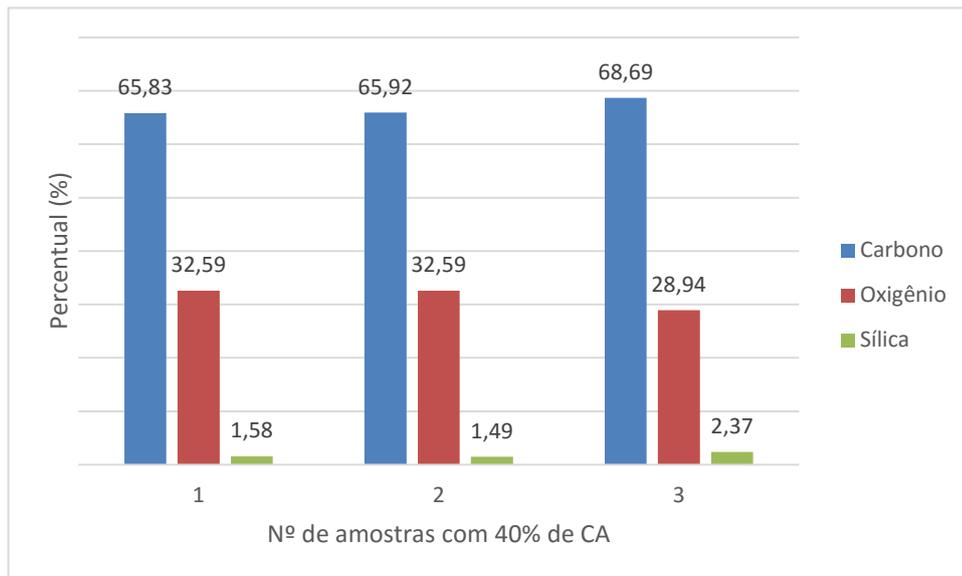
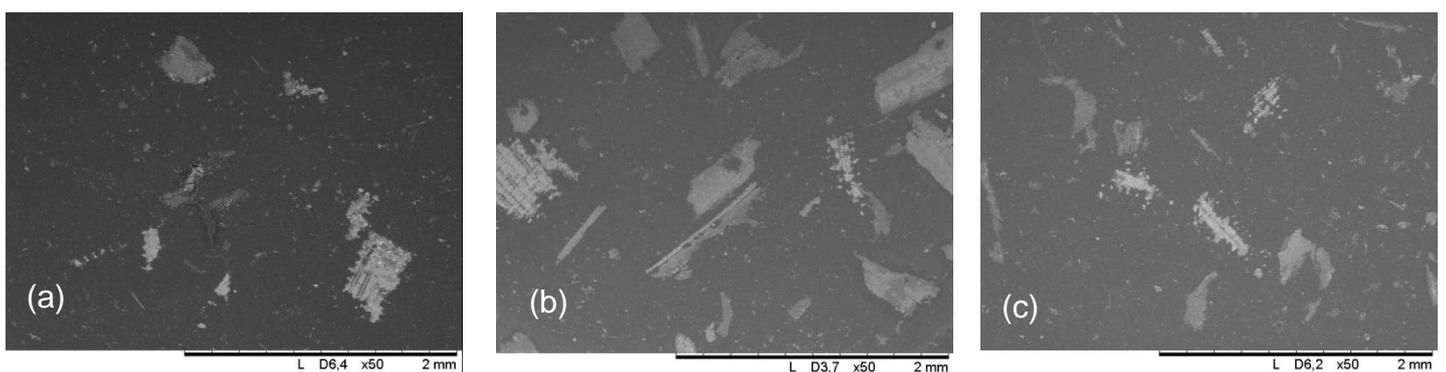


Figura 49 - Resultados micro análise de Raio X - parte mais escura da imagem



Outro fator que podemos observar nas análises morfológicas é a distribuição da carga nas imagens de superfície de fratura. A Figura 50(a), 50(b) e 50(c) apresentam a distribuição da CA, 80/20, 70/30 e 60/40 respectivamente, na superfície da amostra. Podemos identificar o quanto de CA está distribuída na amostra e suas proporções. Segundo estudos feitos por Fernandes (2007) partículas irregulares e de distribuição não uniforme não possuem vantagens específicas, mas são ótimas cargas por apresentarem baixo custo, além de sua característica porosa que pode ser identifica. [42]

Figura 50 - Análise morfológica de superfície na fratura das amostras avaliadas



5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os valores das propriedades mecânicas serviram como base de comparação para o desempenho dos compósitos poliméricos obtidos, assim como são muito importantes para alguma aplicabilidade e comercialização.

Os resultados destas análises encontram-se nos itens subsequentes e representam as médias obtidas a partir dos corpos de prova para cada análise.

Inicialmente foram realizados testes mecânicos em dois tipos de placas:

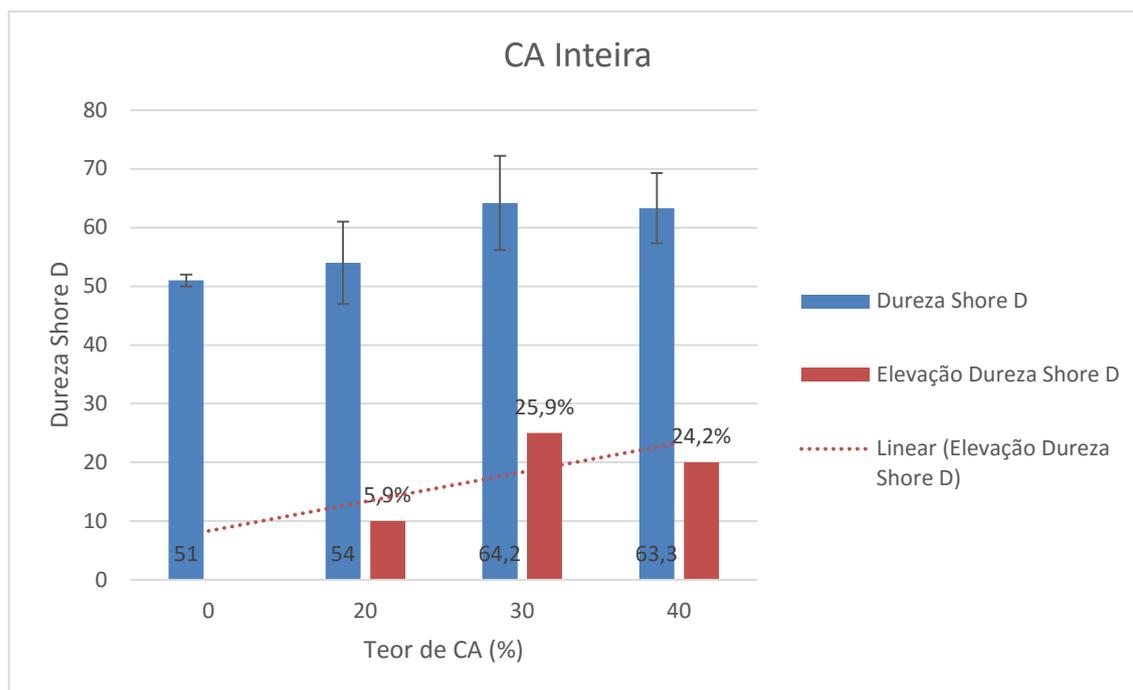
- PEUAPM com a casca de arroz inteira – PCAI
- PEUAPM com a casca de arroz moída – PCAM

5.2.1 PEUAPM com a casca de arroz inteira – PCAI

5.2.1.1 *Dureza*

A Figura 51 são apresentados os resultados da dureza na escala Shore D do PEUAPM virgem e dos compósitos com PCAI, nos três teores avaliados. Observa-se uma melhora nesta propriedade, visto para o PEUAPM virgem apresentou uma dureza de 51 shore D, para os compósitos houve um aumento com o aumento do teor de PCAI. O aumento da dureza para o compósito de 20% de PCAI foi de 5,9%, para o compósito de 30% de PCAI foi de 25,9% e para o compósito de 40% de PCAI um aumento de 24,2%. Isso pode ser explicado conforme Embrapa que explica que o amido presente na composição da CA pode ter efeito ligante à mistura, o que reflete diretamente nesta análise. [53]

Figura 51 - Dureza Shore D e Elevação da Dureza Shore D das amostras avaliadas



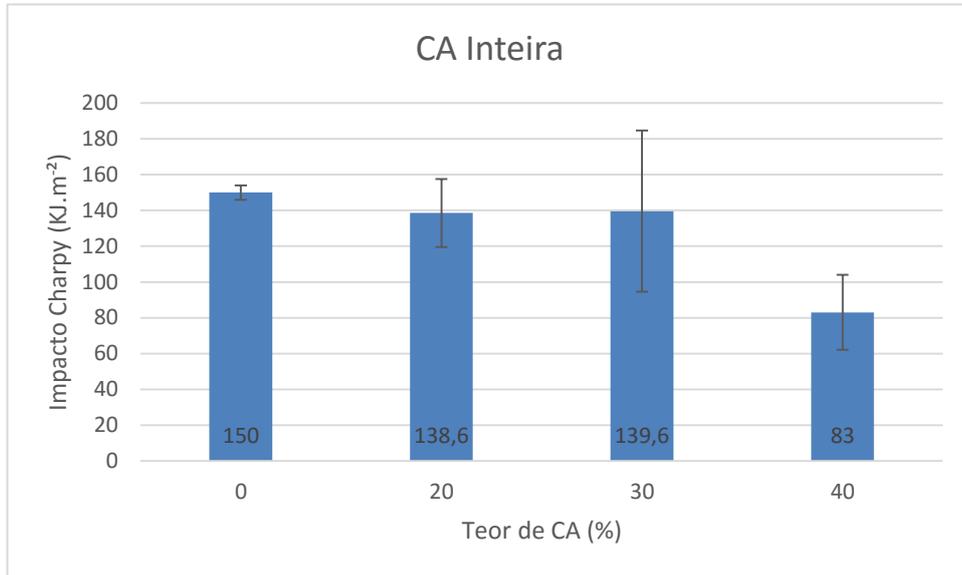
5.2.1.2 Resistência ao impacto das amostras avaliadas

Na Figura 52 são apresentados os resultados de resistência ao impacto Charpy, do PEUAPM virgem e dos compósitos com PCAI, nos três teores avaliados. Observa-se que o PEUAPM virgem apresentou uma média de resistência ao impacto (150 KJ.m^{-2}) ligeiramente superior aos compósitos de PEUAPM com casca de arroz com teores de 20% e 30% de $138,6 \text{ KJ.m}^{-2}$ e $139,6 \text{ KJ.m}^{-2}$ respectivamente, que estatisticamente podem ser considerados similares.

Já o compósito com e 40% de PCAI apresentou um decréscimo pronunciado (apresentou $82,14 \text{ KJ.m}^{-2}$) do que os outros, isto é, a absorção de energia ficou menor e conseqüentemente rompendo com mais facilidade e demonstrando um possível limite de incorporação da casca no compósito tornando-o um material com maior rigidez e, portanto, diminuindo a sua tenacidade. Podemos verificar resultados semelhantes nos estudos de Nascimento onde a concentração de CA é a única variável significativa nesta propriedade. Conforme Nascimento, 2011, a baixa adesão da CA somado aos vazios gerados no processo influencia negativamente esta propriedade. Assim, a tenacidade do compósito de 20% apresentou uma

redução de 7,6%. No compósito de 30% uma redução de 6,9% e no de 40% uma redução de 45,2%.

Figura 52 - Impacto Charpy das amostras avaliadas



Assim, a tenacidade do compósito de 20% apresentou uma redução de 7,6%. No compósito de 30% uma redução de 6,9% e no de 40% uma redução de 45,2%.

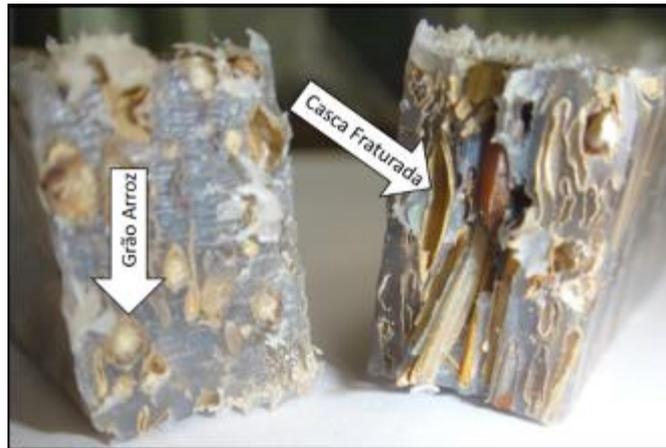
A Figura 53 mostra uma imagem dos corpos de prova do ensaio de impacto do compósito contendo 40% de PCAI. Apenas um dos corpos de prova sofreu o rompimento completo e alguns somente fraturados.

Figura 53 - Corpos de prova 60/40 - Ensaio Charpy



O mesmo corpo de prova é mostrado na Figura 54, porém conseguimos identificar a presença de alguns grãos de arroz em meio a casca e também vazios visualizados, que pode dar interferência nos resultados obtidos, deixando o material com menor tenacidade ocasionando uma diminuição da flexibilidade no compósito justificado principalmente pela baixa adesão da CA a matriz polimérica. [51]

Figura 54 - Imagem do Corte no corpo de prova após ensaio de impacto do compósito de PEUAPM com 40% de CA

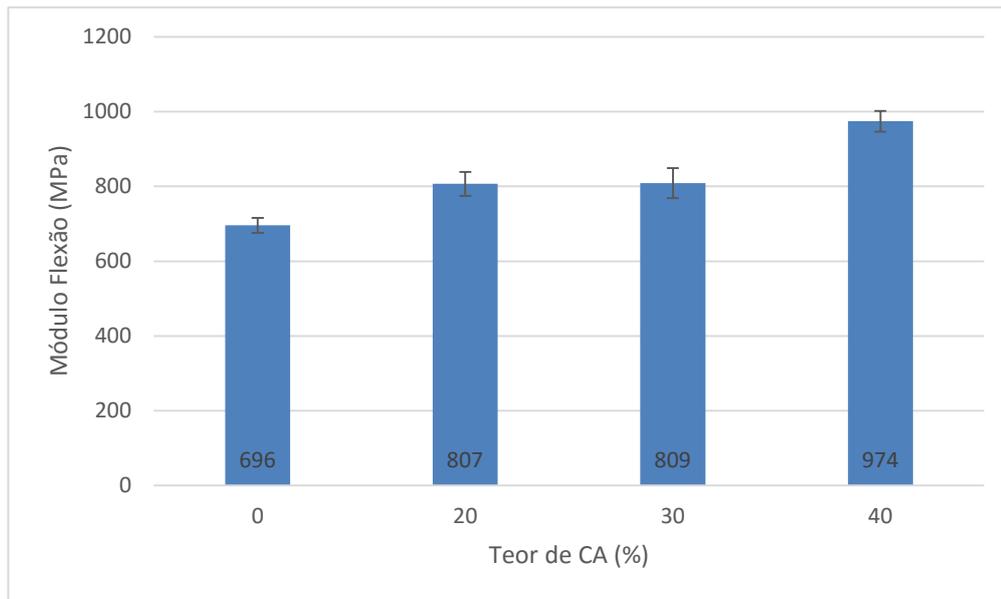


5.2.1.1 Módulo de Flexão das amostras avaliadas

Na Figura 55 são apresentados os resultados do módulo de flexão do PEUAPM virgem e dos compósitos com PCAI, nos três teores avaliados, onde é possível verificar que os compósitos apresentaram um acréscimo do módulo com o aumento do teor de PCAI. O PEUAPM virgem apresentou um módulo de 696 MPa enquanto que os compósitos contendo carga de 20% e 30% de PCAI apresentaram médias de módulos similares de 807 e 809 MPa respectivamente. Já o compósito com e 40% de PCAI apresentou um aumento superior (apresentou 974 MPa) do que os outros compósitos e a matriz pura.

Este incremento no módulo de flexão pode ser explicado conforme estudos de Nascimento (2011) que apresentam a dificuldade das deformações moleculares do polímero devido a adição de particulados de CA. [51]

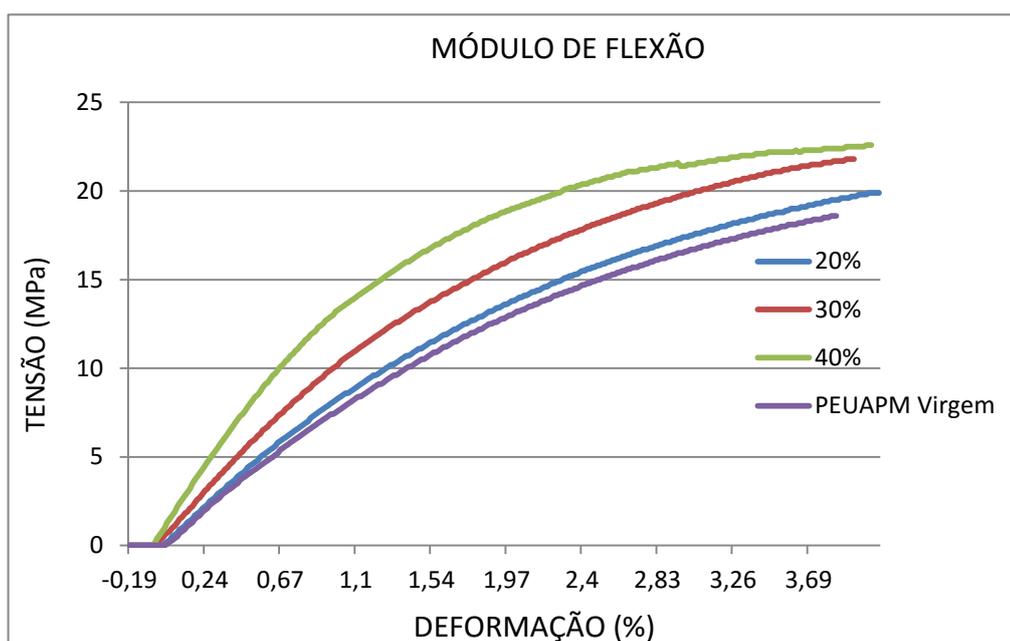
Figura 55 - Módulo de Flexão das amostras avaliadas



Estes valores mais elevados dos compósitos indicam que os mesmos tornaram-se mais rígidos.

O ensaio se estende até 5% de deformação, mas o resultado é obtido através da reta secante quando o corpo de prova atinge 1% de deformação, conforme norma ASTM – D 4020 (ASTM – D 4020). Como pode ser melhor visualizado na Figura 56, o módulo de flexão é maior no compósito com 40% de teor de PCAI.

Figura 56 - Comparativo Módulo de Flexão das amostras avaliadas

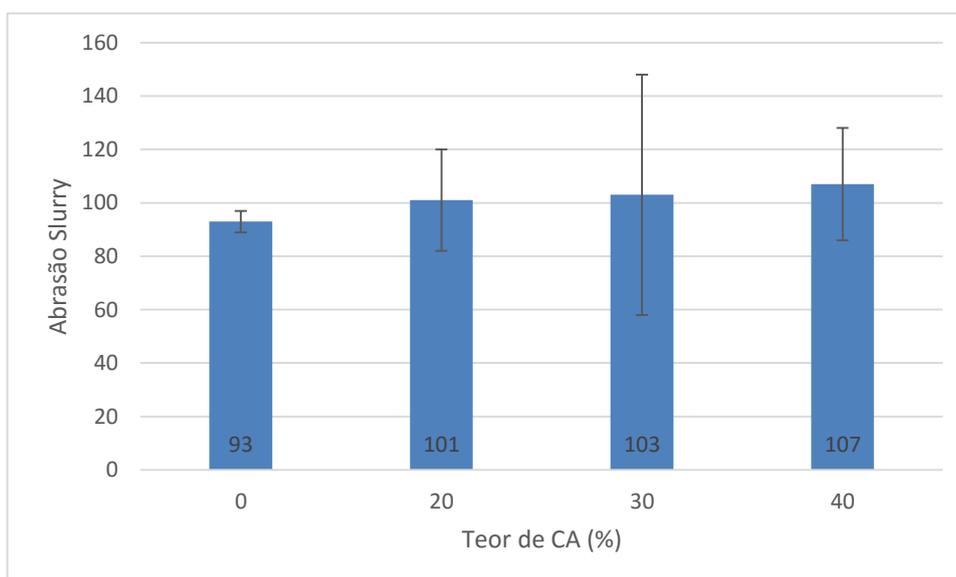


5.2.1.2 Resistência a Abrasão

Na análise de Abrasão Slurry, determinado pelo índice de desgaste leva em consideração uma referência com índice de 100, conforme norma ISO 15527, onde valores abaixo deste índice indica uma maior resistência ao desgaste e acima uma menor resistência. Percebeu-se que houve uma redução da resistência ao desgaste dos compósitos em relação ao PEUAPM virgem, como mostra a Figura 57.

O desgaste do PEUAPM virgem apresentou um índice de 93 (próximo de 100), enquanto os compósitos apresentaram um índice entre 101 a 107, sendo o menor valor para com o de 20% de PCAI. O desgaste do compósito com 20% de PCAI mostrou ser 8,6% maior que o PEUAPM virgem; o de 30% de PCAI um valor de 10,7% e o de 40% de PCAI um valor de 15 %. Esta redução da resistência a abrasão pode estar relacionada a presença de umidade na carga associado ao baixo poder de reforço da CA, conforme Wallauer. [54]

Figura 57 - Abrasão Slurry das amostras avaliadas

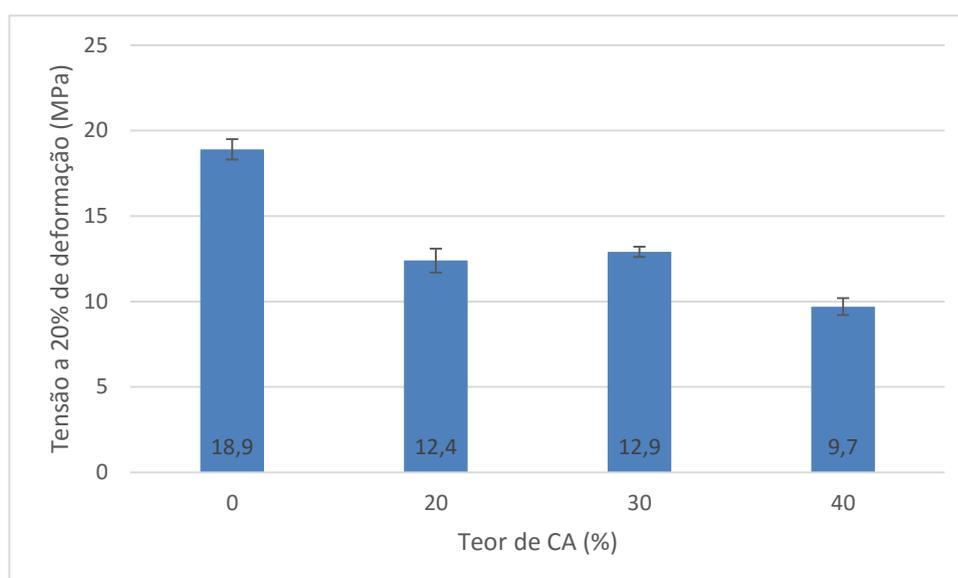


5.2.1.3 Ensaio de Tração das amostras avaliadas

Na Figura 58 são apresentados os resultados da tensão a tração em 20% de deformação do PEUAPM virgem e dos compósitos com PCAI, nos três teores avaliados. O ensaio de tensão a 20% de deformação onde é o início da deformação plástica, pois na curva tensão versus deformação do PEUAPM não se consegue determinar com exatidão o ponto de transição entre a deformação elástica para a deformação plástica como acontece para outros polímeros e os aços. Esta convenção é determinada por normas internas do laboratório de Inovação e Tecnologia da Braskem, onde os ensaios foram realizados.

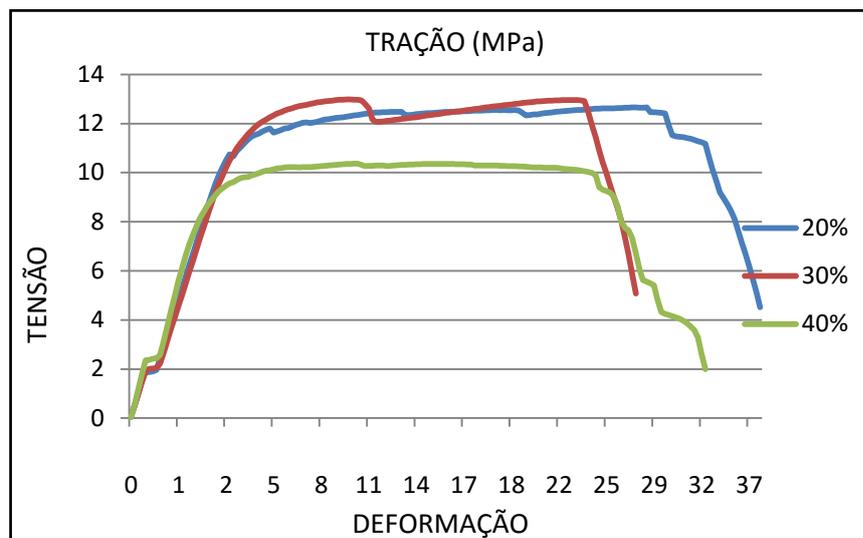
No corpo de prova do PEUAPM virgem, a tensão a 20% de deformação apresentou um valor de 18,9 MPa, para o compósito com 20% de casca de arroz o valor obtido foi de 12,4 MPa, para o de 30% obtido 12,9 MPa e para o compósito com concentração de 40 % obtido uma tensão de 9,7 MPa. Esta interferência da PCAI para o ensaio de tensão também foi comprovado por Ferro e Wallauer, onde ambos tiveram resultados semelhantes quando aumentado à concentração de CA. Este fato pode ser devido a não interação CA e a matriz polimérica o que gera vazios (como mostrado na Figura 54) na amostra fragilizando e sofrendo deformação com mais facilidade. [54, 55]

Figura 58 - Tensão a 20% de deformação das amostras avaliadas



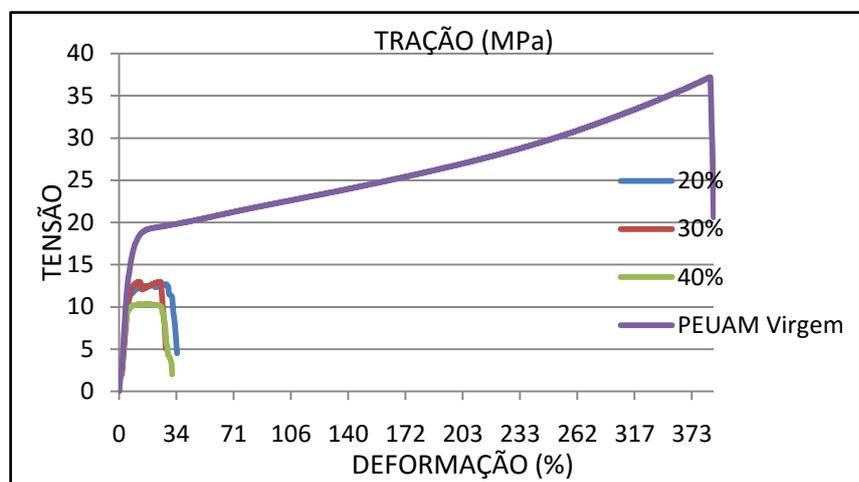
Segundo Fernandes, estudaram as propriedades mecânicas de compósitos para determinar o comportamento das amostras e conseguir realizar uma avaliação entre as mesmas. [45] Conforme análise dos resultados podemos perceber uma queda significativa principalmente para o compósito com concentração de 60/40. Verificando a Figura 59 é possível perceber as curvas do comportamento da tensão até ruptura do material. Porém também é visualizado muito ruído, que possivelmente são oriundas do rompimento da casca de arroz durante o processo de estiramento do corpo de prova. [54]

Figura 59 - Tensão x Deformação das misturas avaliadas



Já na Figura 60 é possível verificar a linearidade do comportamento do corpo de prova de PEUAPM virgem (altamente tenaz quando comparado aos compósitos), bem como a diferença de deformação ao final do ensaio deste polímero em relação aos compósitos 80/20, 70/30 e 60/40.

Figura 60 - Compartivo Tensão x Deformação das misturas avaliadas com PEUAPM



5.2.1.4 Alongamento na Ruptura à tração

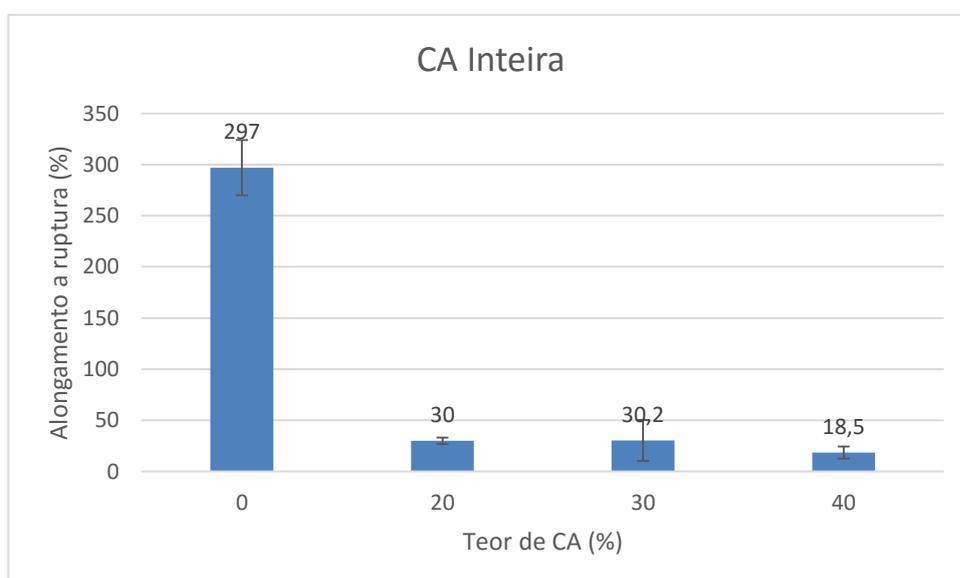
Na Figura 61 é mostrado o corpo de prova após ensaio de tração de um compósito, onde é possível observar uma fratura frágil e sua localização desta encontra-se próximo a um das abas, o que indica uma má distribuição da carga como presença de vazios.

Figura 61 - Corpos de prova com marcações para ensaio de alongamento das amostras avaliadas



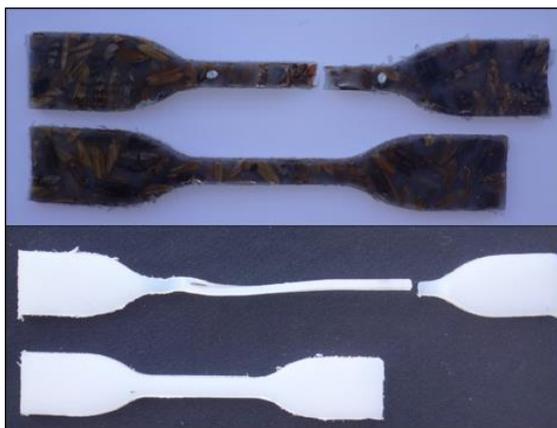
Na Figura 62, pode-se perceber que os compósitos romperam com uma tensão muito inferior comparado ao PEUAPM virgem, indicando uma ruptura frágil. Segundo Suwanprateeb e Hatthapanit (2002) a adição de cargas rígidas em matrizes poliméricas normalmente pode resultar em uma diminuição no alongamento a ruptura. [56]

Figura 62 - Alongamento a ruptura das amostras avaliadas



A Figura 63 mostra a imagem dos corpos de prova antes e após o ensaio de tração do PEUAPM virgem comparado aos PCAI, onde pode-se visualizar claramente que o primeiro teve uma fratura dúctil e o segundo frágil devido a presença da carga e pelo baixo acoplamento entre a fase contínua e tamanho da CA. [45, 56]

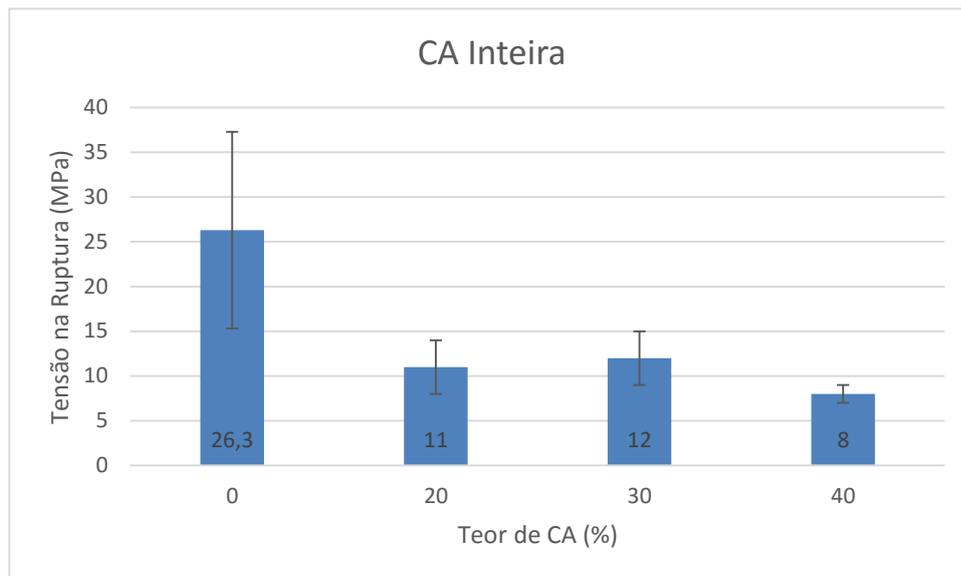
Figura 63 - Comparativo de deformação entre PEUAPM virgem e das amostras avaliadas



5.2.1.5 Tensão na ruptura à Tração

Na Figura 64 são apresentados os resultados da tensão na ruptura a tração do PEUAPM virgem e dos compósitos com PCAI, nos três teores avaliados. Observa-se que houve uma perda considerável na resistência a ruptura dos compósitos quando comparado a matriz polimérica que apresentou um valor de 26,3MPa isto devido que a presença e alto teor de carga enrijeceu os compósitos. Para o compósito com 20% foi observado um valor de 11MPa, para o de 30% um valor de 12MPa e para o de 40% um valor de 8MPa. Estes resultados corroboram com a pesquisa realizada por Fernandes (2011) que evidencia que as propriedades mecânicas podem ser afetadas pela homogeneidade, dispersão e distribuição da carga no interior da matriz polimérica, a compatibilidade carga x matriz e as características da carga, como o tamanho e distribuição do tamanho das partículas. [45] Como a distribuição da carga, para estes compósitos, não foi relativamente homogenea, isso afetou significativamente os resultados das análises das propriedades na ruptura.

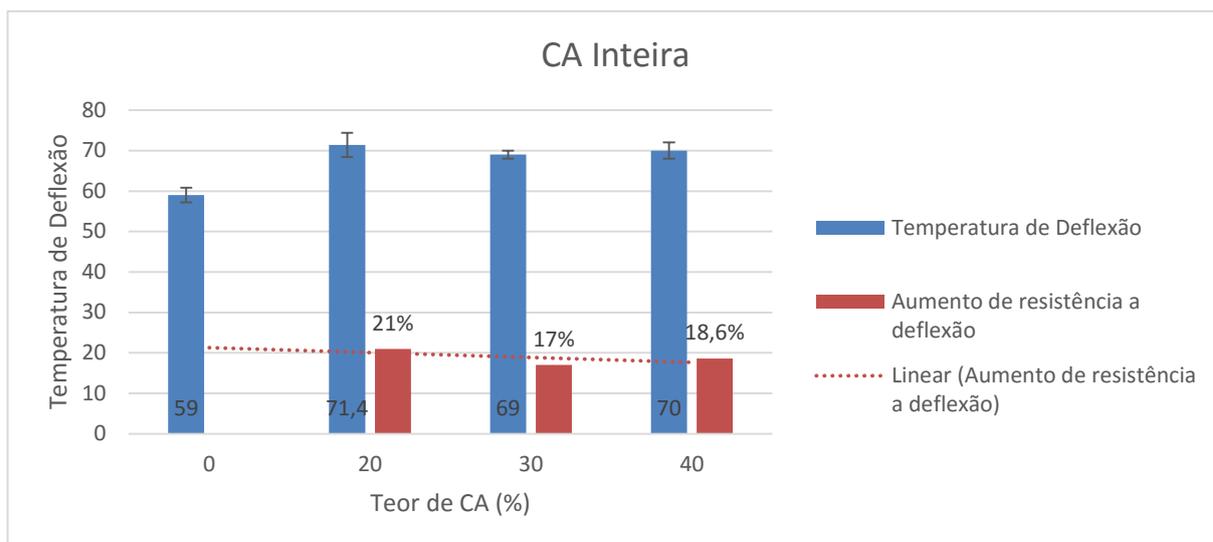
Figura 64 - Tensão na ruptura das amostras avaliadas



5.2.1.6 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Os resultados obtidos para o ensaio de temperatura de deflexão térmica (HDT), que é a temperatura onde o corpo de prova sofre uma deformação de 0,25mm a uma determinada temperatura, apresentaram conforme a Figura 65 valores de 71,4°C para o compósito de 20%, para o de 30% apresentou um valor de 69°C e para o compósito de 40% um valor de 70°C e para o PEUAPM virgem obteve-se a temperatura de 59 °C. Pode-se identificar que houve um aumento na resistência a temperatura visto que para deformar 0,25mm a temperatura teve que ser elevada em 21% para o compósito de 20% de CA, 17% para o compósito de 30% e para o compósito de 40% um aumento de 18,6%. Estes ensaios estão diretamente alinhados com o estudo feito por Alfaro (2010) onde apresentou resultados mais satisfatórios quanto aumentada a carga de CA. [44]

Figura 65 - Temperatura de Deflexão - HDT das amostras avaliadas



A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos para o PEUAPM virgem e a placa de PEUAPM com a casca de arroz inteira – PCAI em cada uma das proporções de carga.

Tabela 11 - Resultados Ensaios Mecânicos das amostras

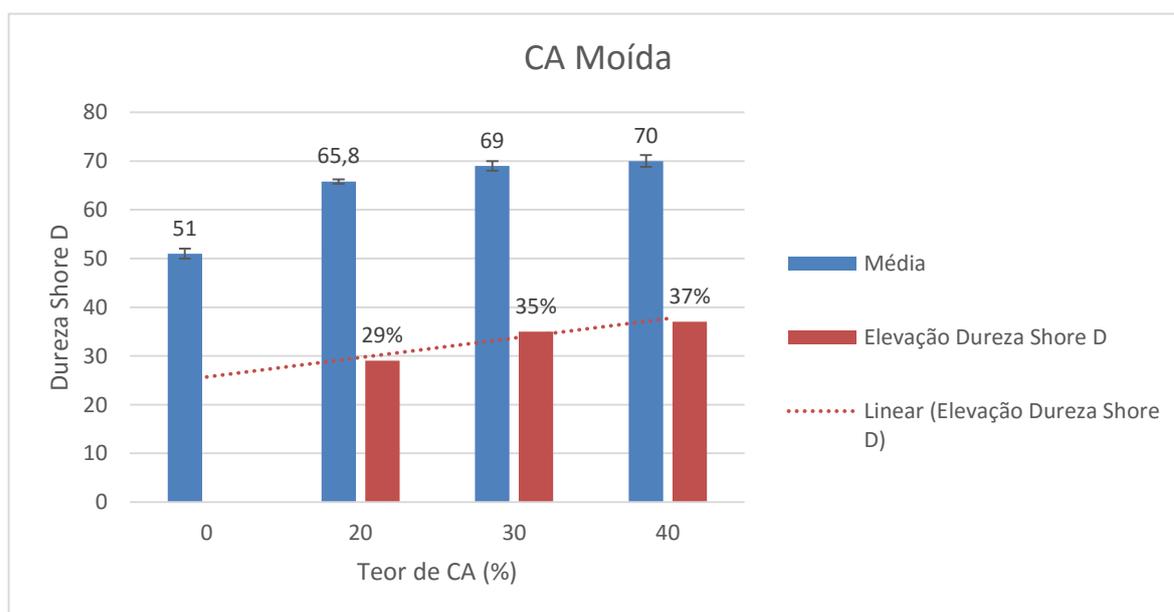
Propriedades Mecânicas	PEUAPM Virgem	PEUAPM + 20%	PEUAPM + 30%	PEUAPM + 40%
Dureza Shore D	51 ± 1	54 ± 7	64,2 ± 8	63,3 ± 6
Impacto Charpy (KJ.m ⁻²)	150 ± 4	138,6 ± 19	139,6 ± 45	83 ± 21
Módulo Flexão (MPa)	696 ± 20	807 ± 32	809 ± 40	974 ± 28
Abrasão Slurry	93 ± 2	101 ± 2	103 ± 2	107 ± 3
Tensão a 20% de Deformação (MPa)	18,9 ± 0,6	12,4 ± 0,7	12,9 ± 0,3	9,7 ± 0,5
Alongamento na Ruptura (%)	297 ± 27	30 ± 3	30,2 ± 20	18,5 ± 6
Tensão na Ruptura (MPa)	26,3 ± 11	11 ± 3	12 ± 3	8 ± 1
Temperatura de Deflexão (HDT)	59 ± 1,8	71,4 ± 3	69 ± 1	70 ± 2

5.2.2 PEUAPM com a casca de arroz moída – PCAM

5.2.2.1 Dureza

Na Figura 66 são apresentados os resultados da dureza shore D do PEUAPM virgem e dos compósitos com a casca moída (CAM), nos três teores avaliados. Observa-se que também teve um aumento da dureza com o aumento do teor de CAM como esperado. Esse aumento pode estar relacionado com o menor tamanho da carga CA, assim a casca de arroz tem alta dureza, fibrosidade e natureza abrasiva. [49] Porém verificamos que houve uma melhora nesta propriedade quando comparado aos obtido com a casca inteira, CAI (Figura 51) ou que indica que uma menor granulometria favorece num melhor distribuição e empacotamento da carga na matriz.

Figura 66 - Dureza Shore D e Elevação da Dureza Shore D das amostras avaliadas

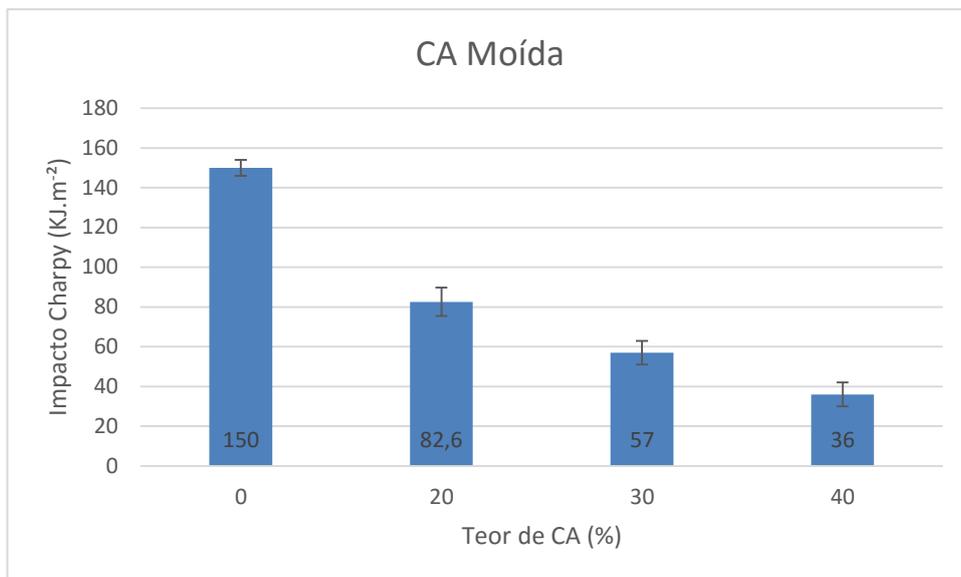


5.2.2.2 Impacto Charpy

Na Figura 67 são apresentados os resultados da resistência ao impacto Charpy do PEUAPM virgem e dos compósitos com a casca moída (CAM), nos três teores avaliados. O PEUAPM virgem apresentou valor superior ao PEUAPM com um valor

de 150 KJ.m⁻², enquanto que o compósito com percentual de 20% de casca de arroz apresentou 83,9 KJ.m⁻², o com 30% apresentou 57 KJ.m⁻² e o com 40% apresentou 36 KJ.m⁻². Todos os compósitos com os diversos teores proporções de carga de CA ficaram com valor consideravelmente abaixo do PEUAPM virgem. Quando comparados com os compósitos com CAI estes apresentaram valor menor, ou seja, a energia absorvida foi menor e conseqüentemente houve o rompimento do material com maior facilidade, ou seja, a menor granulometria da carga tornou o material mais frágil. Com isso foi observado que há uma possível limitação de incorporação também da casca moída no compósito, dependendo de sua aplicabilidade. Estes resultados vão de encontro aos estudos feitos por Ferro (2009) com de foi evidenciado a redução desta propriedade mecânica onde pode ter sido ocasionado pelo enrijecimento do polímero através do aquecimento da CA na prensagem. [55]

Figura 67 - Impacto Charpy das amostras avaliadas



Nesta homogeneização, onde a CA encontra-se moída, houve rompimento total das amostras no ensaio. A Figura 68 apresenta dois corpos de prova depois do ensaio de Impacto Charpy.

Figura 68 - Corpos de Prova depois do ensaio de Impacto Charpy das amostras avaliadas

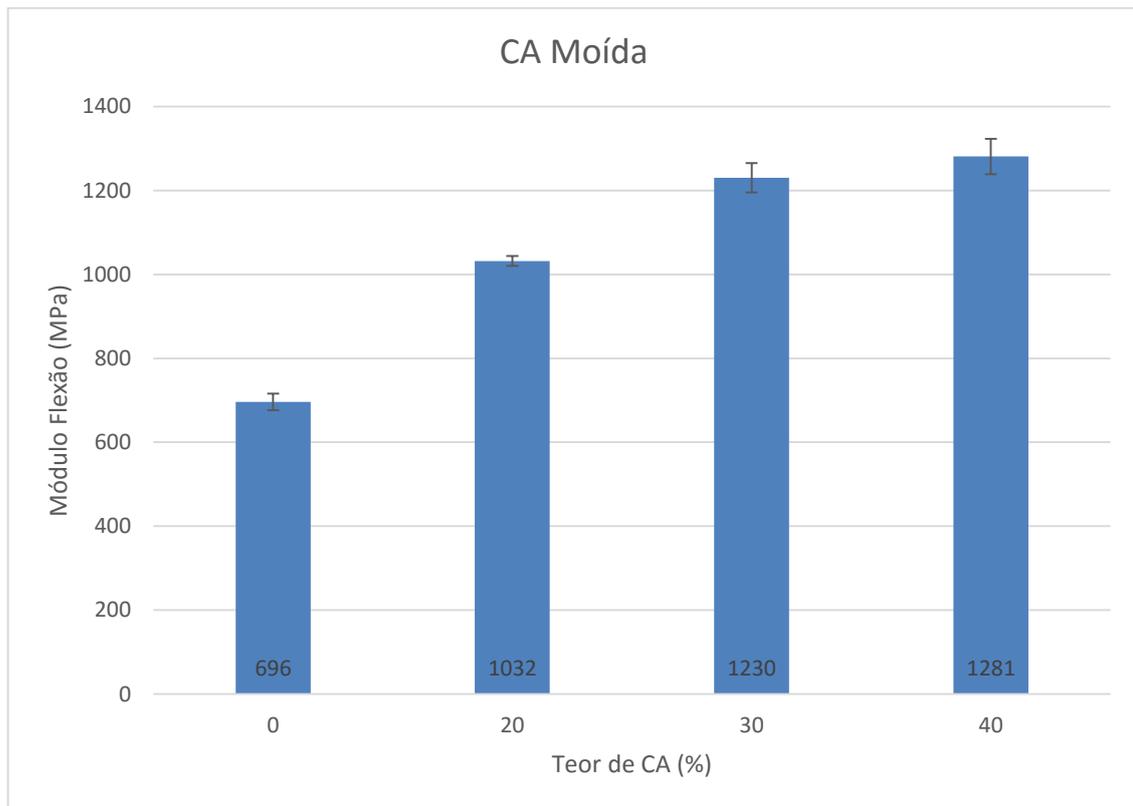


5.2.2.3 Módulo de Flexão

Na Figura 69 são apresentados os resultados do módulo do ensaio de flexão do PEUAPM virgem e dos compósitos com a casca moída (CAM). Os compósitos apresentaram uma elevação do módulo com o aumento do teor de carga, quando comparados ao PEUAPM virgem. Isto comprovou que quanto maior a carga adicionada a amostra melhor seu desempenho quanto a flexão.

Estes mesmos resultados foram confirmados por Fernandes (2015) o que pode ser influência das características da CA que compõem-se de uma estrutura fibrosa e celular. [45] O PEUAPM virgem apresentou um módulo de 696 MPa enquanto que o compósito contendo carga de 20% de CA apresentou 1032 MPa, o de 30% apresentou 1230 MPa e o de 40 % apresentou 1281 MPa.

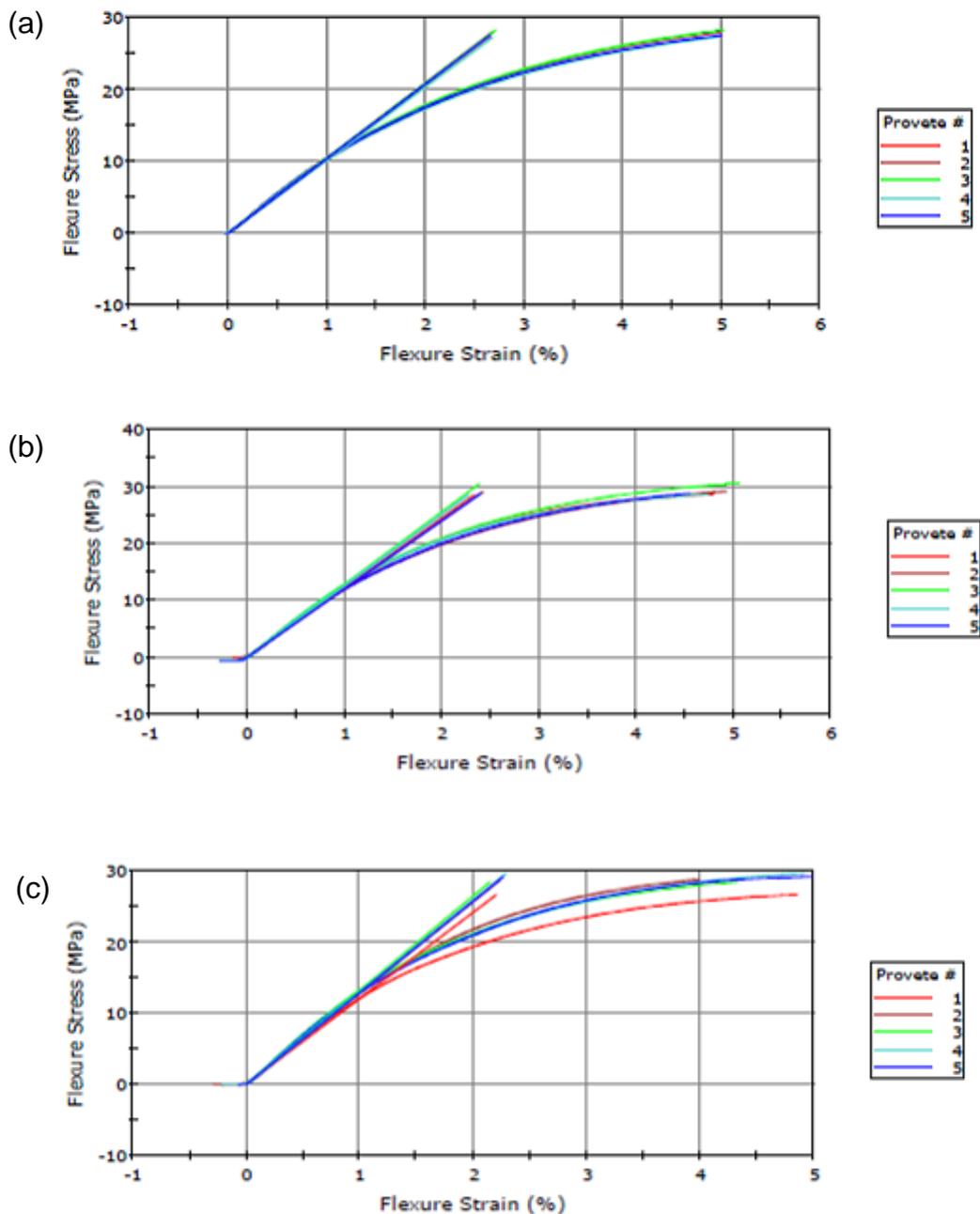
Figura 69 - Módulo de Flexão das amostras avaliadas



Estes valores mais elevados dos compósitos indicam que os mesmos tornaram-se mais rígidos. Estes resultados, mais uma vez, confirma que a menor granulometria permite uma melhor distribuição da carga na matriz que favorece na maior rigidez, e este é um maior módulo de flexão quando comparado aos compósitos com CAI.

A comparação entre os módulos de flexão para os diferentes tipos de compósitos pode ser observada através da Figura 70.

Figura 70 - Comparativo Módulo de Flexão das amostras avaliadas – (a) 80/20, (b) 70/30 e (c) 60/40

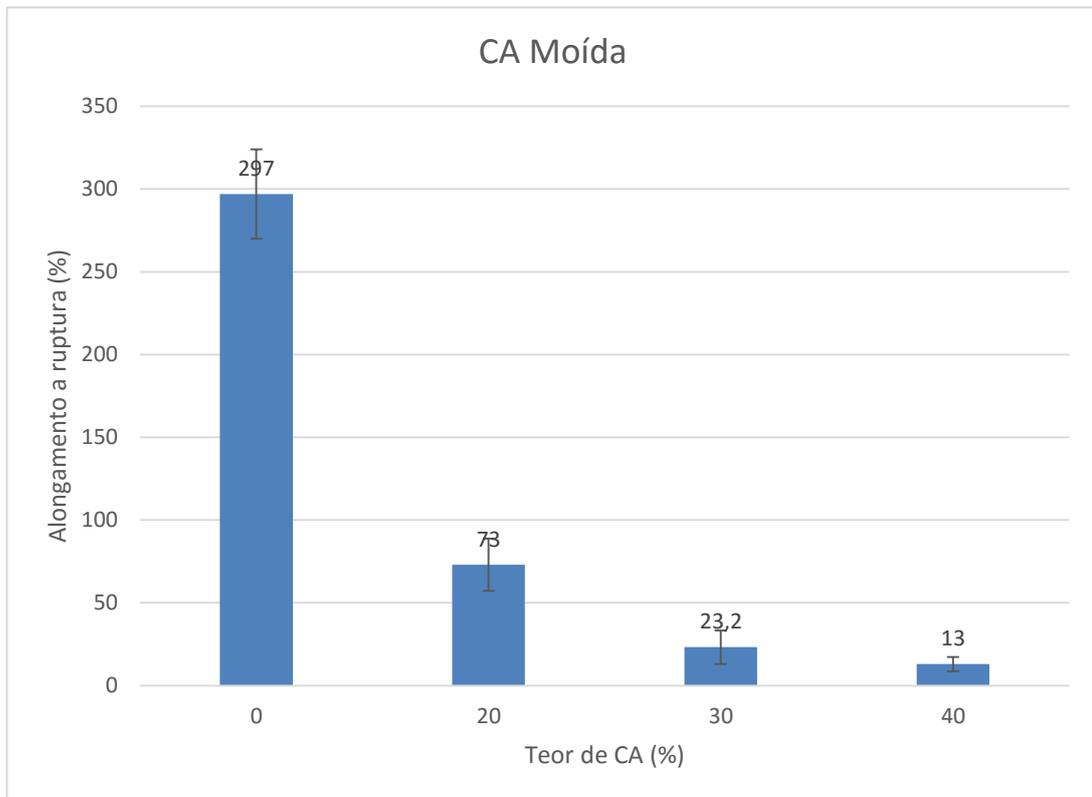


5.2.2.4 Alongamento na Ruptura

Da mesma forma que analisamos a CA inteira também podemos observar estas propriedades na CA moída: o alongamento na ruptura diminuiu consideravelmente quando comparado ao PEUAPM virgem. Isto tem como principal influência a CA que além de não estar compatibilizada com o polímero ela não sofre

alongamento. [57] Na Figura 71, pode-se perceber o percentual de rompimento dos compósitos.

Figura 71 - Alongamento a ruptura das amostras avaliadas

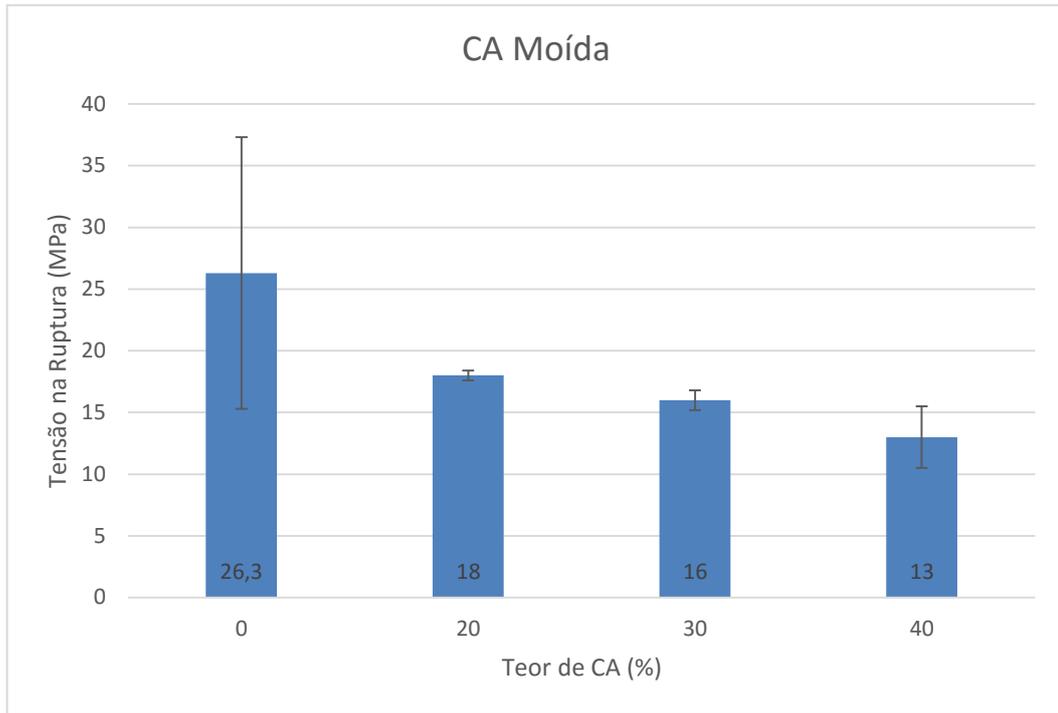


5.2.2.5 Tensão na Ruptura à tração

Na Figura 72 são apresentados os resultados da tensão na ruptura à tração do PEUAPM virgem e dos compósitos com a casca moída (CAM). Os resultados de tensão na ruptura das amostras sofreram reduções quando comparados com o PEAPM virgem que apresentou um valor de 26,3MPa. Isso pode ser influência da interação da CA com a matriz polimérica, o que podemos visualizar na análise morfológica deste estudo, pois não havendo um agente compatibilizante na mistura a CA não adere ao polímero, o que pode gerar lacunas e fragilizar a amostra. [57]

Para o compósito com 80/20 foi observado um valor de 18MPa, para o de 70/30 um valor de 16MPa e para o de 60/40 um valor de 13MPa.

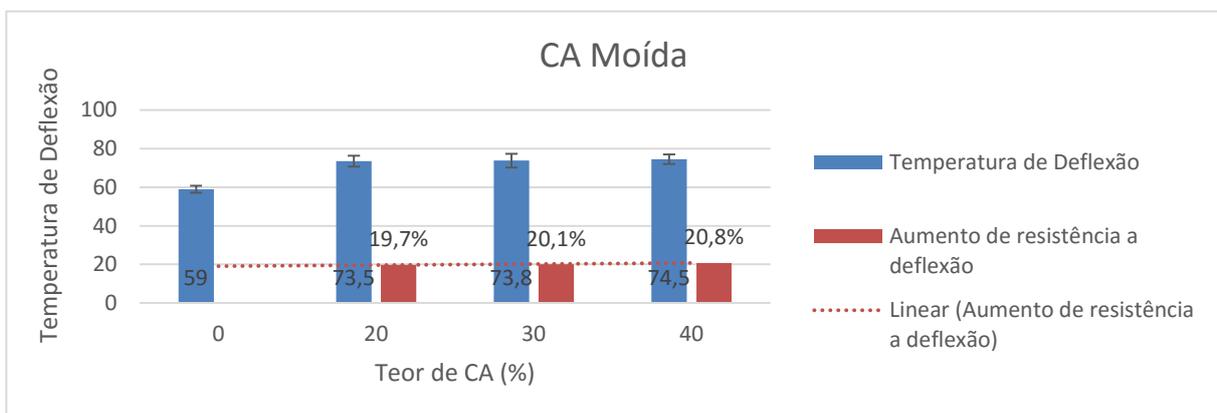
Figura 72 - Tensão na ruptura das amostras avaliadas



5.2.2.6 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Os resultados obtidos para o ensaio de temperatura de deflexão térmica (HDT), que é a temperatura onde o corpo de prova sofre uma deformação de 0,25mm a uma determinada temperatura, apresentaram conforme a Figura 73 valores de 73,5°C para o compósito 80/20, para o de 70/30 apresentou um valor de 73,8°C e para o compósito 60/40 um valor de 74,5°C e para o PEUAPM virgem obteve-se a temperatura de 59 °C.

Figura 73 - Temperatura de Deflexão - HDT – das amostras avaliadas



Pode-se identificar que houve um aumento na resistência a temperatura visto que para deformar a temperatura teve que ser elevada em 19,7% para o compósito 80/20, 20,1% para o compósito 70/30 e para o compósito 60/40 um aumento de 20,1%. E isto está ligado a composição da CA: conforme há aumento da carga há um aumento da resistência a temperatura, conforme Alfaro. [44] Outro fator relevante para esta melhora de propriedades do material é o tamanho da partícula da carga. Segunda Galdino (2014) quanto mais próximo o tamanho da partícula da carga ao tamanho da partícula da matriz polimérica melhor será sua interação e consequentemente seus resultados quanto à testes mecânicos. [58]

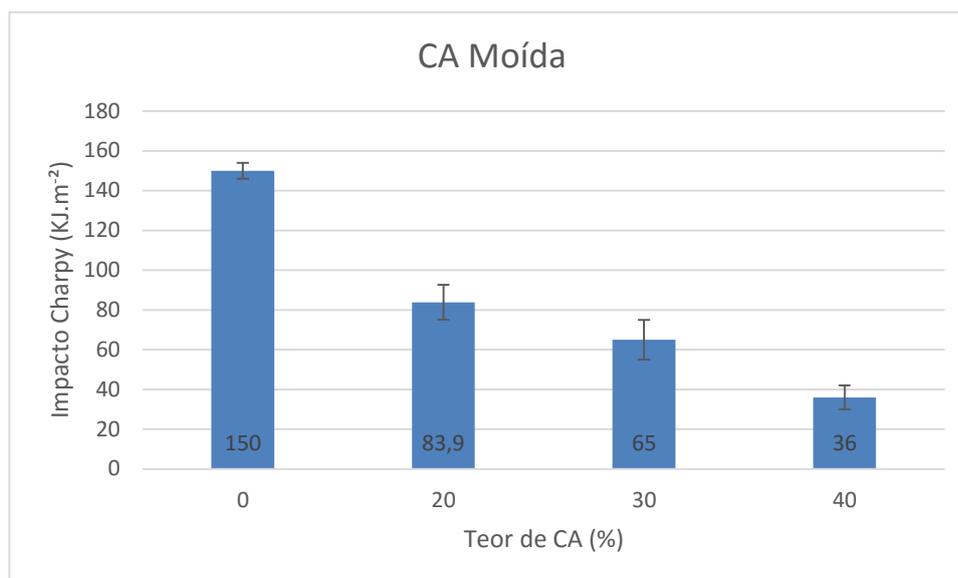
5.3 AVALIAÇÃO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO

Sob a ação da radiação solar os polímeros sofrem uma série de reações químicas que os levam a degradação. Em sua maioria a degradação acarreta diminuição nas propriedades mecânicas, alteração de cor e formação de fissuras. Assim, fica claro que a avaliação da deterioração causada pelo meio ambiente nas propriedades do material é um aspecto fundamental para que se possa verificar as características do material. A necessidade de se prever a vida útil de produtos quando expostos à radiação UV tem incentivado muitos estudos de envelhecimento acelerado em laboratório. [58]

A fim de verificar o comportamento mecânico do material foi realizado o envelhecimento dos corpos de prova obtidos pela prensagem térmica das amostras de PEUAPM e os compósitos com a CAM para a análise de Impacto Charpy. Os corpos de prova foram expostos por 500 horas, tempo equivalente a 9 meses.

A Figura 74 apresenta os resultados da resistência ao impacto das amostras envelhecidas entre o PEUAPM virgem e os compósitos. Observa-se uma perda na capacidade de absorção ao impacto quando comparado a Figura 67, o que indica que houve degradação fotooxidativa e térmica e hidrólise, sendo que a fibra vegetal apresenta degradação térmica e hidrolítica. Acredita-se que os corpos de prova tinham maior de contato vivo (superfície de corte das placas prensadas para elaboração de corpos de prova). Somado ao maior área de contato da menor granulometria da CA que absorveu mais umidade [45]

Figura 74 - Impacto Charpy pós envelhecimento de 500h das amostras avaliadas



A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para o PEUAPM virgem e a placa de PEUAPM com a casca de arroz moída – PCAM em cada uma das proporções de carga.

Tabela 12 - Resultados Ensaio Mecânicos das amostras avaliadas

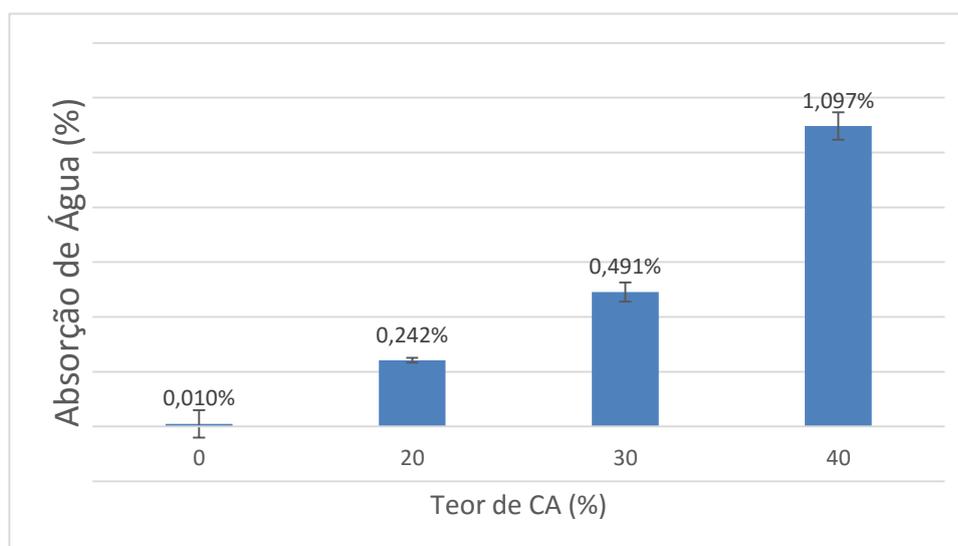
Propriedades Mecânicas	PEUAPM Virgem	PEUAPM + 20%	PEUAPM + 30%	PEUAPM + 40%
Dureza Shore D	51 ± 1	65,8 ± 0,45	69 ± 1	70 ± 1,2
Impacto Charpy (KJ.m⁻²)	150 ± 4	82,5 ± 7,2	57 ± 6	36 ± 6
Módulo Flexão (MPa)	696 ± 20	1032 ± 12	1230 ± 35	1281 ± 42
Alongamento na Ruptura (%)	297 ± 27	73 ± 15,8	23,2 ± 10,1	13 ± 4,3
Tensão na Ruptura (MPa)	26,3 ± 11	18 ± 0,4	16 ± 0,8	13 ± 2,5
Temperatura de Deflexão (HDT)	59 ± 1,8	73,5 ± 2,8	73,8 ± 3,6	74,5 ± 2,5

5.4 AVALIAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA

Nas condições de serviço, o material poderá ser exposto a várias condições ambientais, como a imersão ou contato direto com a água doce. Por isso foi imprescindível a realização dos testes de absorção de água sobre os materiais testados, com o intuito de se estudar as propriedades de cada material.

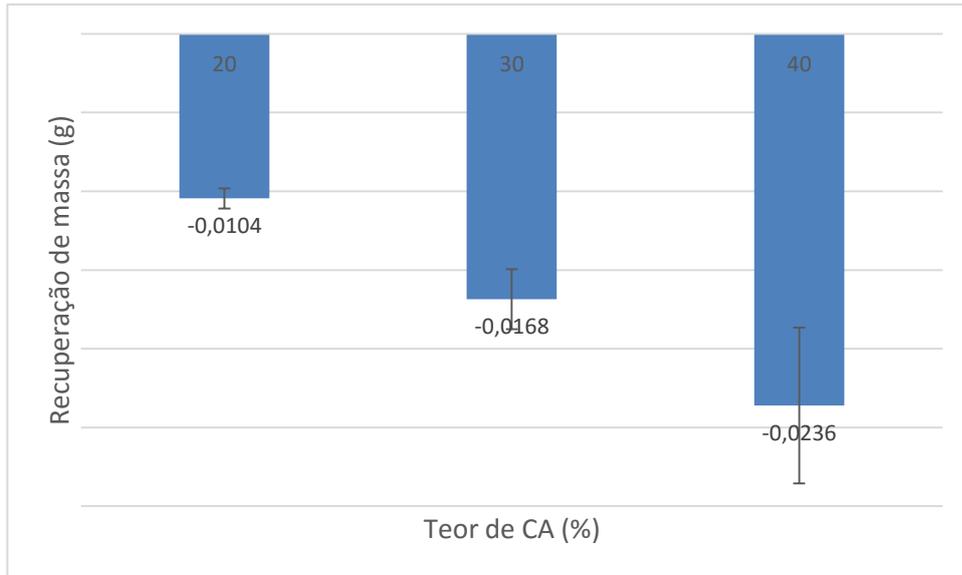
Com objetivo de estudar o efeito da superfície do material em contato com a água e sua absorção, foram testadas placas de dimensões de 50 × 50 × 10 mm. A Figura 75 apresenta o índice de absorção de cada concentração. Podemos observar o aumento da absorção de água comparado ao PEUAPM virgem. Estes estudos corroboram aos feitos por Fernandes (2015) onde a CA por ser porosa pode interferir em um maior percentual de absorção de água. [45]

Figura 75 – Análise de Absorção de Água das amostras avaliadas



Também foi avaliado a recuperação de massa de cada amostra. A Figura 76 apresenta estes percentuais. Podemos observar que quanto maior a proporção de carga da matriz polimérica menor é a recuperação de massa e isto está ligado a influência da CA e sua composição conforme estudos de Lajara (2011) que relata que o quartzo presente na cinza é um grande influenciador desta característica. [57]

Figura 76 - Recuperação de massa no Ensaio de Absorção de água das amostras avaliadas



6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os ensaios mecânicos dos compósitos comprovaram que as amostras de PCAM tem um resultado mecânico melhor que as amostras de PCAI o que pode ser observado na Tabela 13, que é um resumo dos ensaios mecânicos. Isto pode ser corroborado com o estudo feito por Galdino (2014) que conclui que quanto mais semelhante o tamanho da partícula da carga for em relação a matriz polimérica melhor será seu desempenho em relação as propriedades mecânicas, pois isso afeta diretamente a microestrutura do material. [58]

Tabela 13 - Ensaio Mecânicos comparativos com as três amostras (PEUAPM Virgem, PCAI e PCAM)

Propriedades Mecânicas	PEUAPM Virgem	PCAI + 20%	PCAM + 20%	PCAI + 30%	PCAM + 30%	PCAI + 40%	PCAM + 40%
Dureza Shore D	51 ± 1	54 ± 7	65,8 ± 0,45	64,2 ± 8	69 ± 1	63,3 ± 6	70 ± 1,2
Impacto Charpy (KJ.m ⁻²)	150 ± 4	138,6 ± 19	82,5 ± 7,2	139,6 ± 45	57 ± 6	83 ± 21	36 ± 6
Módulo Flexão (MPa)	696 ± 20	807 ± 32	1032 ± 12	809 ± 40	1230 ± 35	974 ± 28	1281 ± 42
Abrasão Slurry	93 ± 2	101 ± 2	-	103 ± 2	-	107 ± 3	-
Tensão a 20% de Deformação (MPa)	18,9 ± 0,6	12,4 ± 0,7	-	12,9 ± 0,3	-	9,7 ± 0,5	-
Alongamento na Ruptura (%)	297 ± 27	30 ± 3	73 ± 15,8	30,2 ± 20	23,2 ± 10,1	18,5 ± 6	13 ± 4,3
Tensão na Ruptura (MPa)	26,3 ± 11	11 ± 3	18 ± 0,4	12 ± 3	16 ± 0,8	8 ± 1	13 ± 2,5
Temperatura de Deflexão (HDT)	59 ± 1,8	71,4 ± 3	73,5 ± 2,8	69 ± 1	73,8 ± 3,6	70 ± 2	74,5 ± 2,5

Podemos observar, em comparação ao PEUAPM virgem, que algumas propriedades são melhoradas como: abrasão, dureza, flexão e temperatura de deflexão (HDT).

Na caracterização das resinas por DSC o grau de cristalinidade X_c é ligeiramente menor o que representa que CA funde com mais facilidade, o que justifica a temperatura de fusão também ser mais baixa. E isso também ocorre para a temperatura de cristalização.

Nos ensaios por TGA conseguimos identificar as proporções corretas para todas as análises, pois a homogeneização impactou diretamente nos resultados. Assim, conseguimos identificar através do resíduo das análises a diferença entre a CA e o PEUAPM.

Nas análises de imagem fica claro que CA não adere ao polímero, havendo uma grande dispersão na matriz. Mesmo micronizada e homogeneizada ao PEUAPM a mesma não incorpora ao polímero, apresentando uma aparência individual quando analisada.

Quando observado a absorção de água na amostra, esta apresenta maior absorção justamente por ter a presença de CA na sua composição.

Em um cenário econômico industrial, ambas amostras apresentam redução de custos e melhoria ao meio ambiente e conforme for sua destinação e comercialização torna-se muito viável este novo material.

7. CONCLUSÕES

Podemos observar neste estudo os ganhos em melhores resultados referentes a propriedades mecânicas quando comparamos casca de arroz moída (CAM) com a casca de arroz inteira (CAI). Pode-se identificar o quanto este processo (moagem) da CA faz diferença em interação com a matriz polimérica. A distribuição da partícula ficou mais uniforme e pode ter influenciado significativamente na estrutura do material.

A presença da CA melhorou significativa algumas propriedades mecânicas como abrasão, dureza, flexão e temperatura de deflexão (HDT), porém teve uma piora em outras propriedades que são: Impacto Charpy, Tensão a 20% de Deformação, Alongamento na Ruptura e Tensão na Ruptura; piora nas propriedades óticas. Isto indica a relevante viabilidade de substituição comercial para materiais poliméricos.

Uma das maiores potencialidades do uso da CA está na fabricação de chapas lineares para utilizar na substituição de madeira e até metal. O alto ponto de fusão, a baixa densidade e a alta porosidade, aliados à grande disponibilidade e ao baixo custo, são indicativos de um material em potencial para a fabricação de pedestais para placas, faixas de segurança com lombada, decks para piscinas entre outras utilidades que possam substituir a madeira.

O PEUAPM considerado um polímero de engenharia, onde é composto de maior massa molar, teve ótimos resultados quando aplicados em compósitos. Esses resultados estão ligados diretamente as suas características mecânicas e térmicas.

Assim, pode-se concluir que os resultados obtidos mostram que é possível adicionar a carga de CA ao PEUAPM sem alterar suas propriedades mecânicas e térmicas.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação de um agente de acoplamento entre CA e PEUAPM;
- Avaliação detalhada do retorno financeiro da utilização de CA e PEUAPM reciclado;
- Avaliação de outras cargas misturadas a CA.

BIBLIOGRAFIA

1. Brasil Econômico. [Online] [Citado em: 09 de dezembro de 2014]. <http://brasileconomico.ig.com.br/brasil/economia/2014-12-09/industria-de-plasticos-preve-crescimento-de-1-em-2015.html>.
2. ABIPLAST. Perfil 2014 - Indústria brasileira de transformação de material plástico. Abiplast, 2014.
3. FEIPLAR. As diferenciadas vantagens dos plásticos de engenharia. Feiplar, Edição Especial, 2015.
4. BOMTEMPO, J. V. A competição em plásticos de engenharia – Estudo FINEP. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.
5. CORRÊA, L. O; GONÇALVES, M. T. T. Estudo da usinabilidade do polietileno de ultra alto peso molecular pela análise da força de corte, 1ª edição, 1-20, 2014.
6. IBGE volta a prever safra recorde, de quase 200 milhões de toneladas. Disponível em: <http://www.redebrasilatual.com.br/economia/2015/04/ibge-volta-a-prever-safra-recorde-de-quase-200-milhoes-de-toneladas-1831.html>. Acesso em 20 mai. 2015.
7. KUHN, M. O. Redução do custo de produção de produtos de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular através da adição de casca de arroz. Projeto de Pesquisa, Engenharia de Produção. São Leopoldo: UNISINOS, 2014.
8. LUZZIETTI, M. et al. Estudo da utilização da casca de arroz na produção de bioenergia no município de turvo/sc. UNESC, São Paulo.
9. PAULESKI, D. T., et al. Características de compósitos laminados manufaturados com Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e diferentes proporções de casca de arroz e partículas de madeira. Ciência Florestal, Santa Maria, 2007.

10. CALLISTER, W. D. Jr.; Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução. Editora LTC, Livros Técnicos e Científicos S.ARJ, p.318-382, 2002.
11. SILVA, H. S. P. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro. Dissertação de mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM. Porto Alegre: Universidade do Rio Grande do Sul, 2010
12. FARIA, P. E. ABRÃO, A. M. Tratamento Melhora Propriedades de Fibras de Sisal para Uso em Compósitos (Revista Plástico Industrial), nº 99, março de 2006.
13. BANDEIRA, C. F. Avaliação de frequências não convencionais na obtenção de curvas de DMA de compósitos poliméricos. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica – Materiais. Guaratinguetá: Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2011.
14. RUDIN, A.; CHOI, P. Ciência e Engenharia dos Polímeros. Elsevier, 2015.
15. SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. A tecnologia de reciclagem dos polímeros. Artigo Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004.
16. JUNIOR, D. T. Preparação e caracterização de compósitos a base de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e amido de milho (AM). Centro Universitário estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2012.
17. Classificação Digital nº 0312428/CB - PUC-Rio. Polímeros: Introdução e conceitos fundamentais.
18. MORAES, S. R. P. et al. Avaliação de polímeros termoplásticos recicláveis como materiais componentes de telhas e tijolos. Artigo do projeto de pesquisa: Avaliação de polímeros termoplásticos recicláveis como materiais componentes de telhas e tijolos. Unidade de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Goiás, 2010.
19. Moldes Injeção Plásticos – Introdução a materiais plásticos. Disponível em: <http://www.moldesinjecaoplasticos.com.br/art28.asp>. Acesso em 04 jan. 2016.

20. TWEDE, D.; Goddard, R. *Materiais para Embalagens*, Tradução da 2ª edição Americana: Sebastian V. Canevarolo Jr. São Paulo: Editora Blucher, 2009.
21. QIAO, J., et al.. *Recent Advances in Polyolefin Technology*. The Royal Society of Chemistry, 1 – 13, 2011.
22. SOARES, J. B. P. Mathematical modeling of the microstructure of polyolefins made by coordination polymerization: a review. *Chemical Engineering Science*, vol. 56, 4131 – 4153, 2001.
23. BUDZELAAR, P. H. M. Mechanisms of branch formation in metal-catalyzed ethane polymerization. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 221 – 241, 2011.
24. YANG, Q., JENSEN, M. D.; MCDANIEL, M. P. Alternative View of Long Chain Branch Formation by Metallocene Catalysts. *Macromolecules*, vol. 43, 8836 – 8852, 2010.
25. NIU, Y. et al. Thermal Oxidation-Induced Long Chain Branching and its Effect on Phase Separation Kinetics of a Polyethylene Blend. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, 530–538, 2010.
26. BLITZ, J.P.; MCFADDIN, D.C. The Characterization of Short Chain Branching in Polyethylene Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 51, 13 – 20, 1994.
27. BECKER, M. R. *Preparação e Avaliação das Propriedades de Misturas de Polietileno de Baixa Densidade com Polietileno Linear de Baixa Densidade*. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: PPGEM-UFRGS, 2002.
28. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. *Caracterização de Polímeros – Determinação do Peso Molecular e Análise Térmica*. E-papers Serviços Editoriais Ltda. 13-30, 2001.
29. COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. *Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, 1– 13, 2003.

30. WIEBECK, H.; HARADA, J. Plásticos de engenharia. São Paulo: Artliber, 2005.
31. CALUMBY, R. B. R. UTEC® – um Plástico de Engenharia Desenvolvido na Bahia. Braskem S.A. - Unidade PE-2 - Centro de Inovação e Tecnologia, 2008.
32. JOO, Y. L., et al. Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nascent reactor powders by X-ray diffraction and solid state NMR. Polymer, South Korea, 1999.
33. BRASKEM. Catálogo de Produto UTEC. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/catalogo2015ago25>>. Acesso em: 18 jan. 2016.
34. HARRIS, J. A study of the mechanical properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE). Department of Mechanical Engineering, University of Pittsburgh, 2003.
35. RABELLO, M. Aditivação de polímeros, ArtLiber: São Paulo, 2000.
36. MARINELLI, L. A. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, CCDM, São Paulo, 2007.
37. FERRAN, M. F., et al. Flour Rice Husk as Filler in Block Copolymer Polypropylene: Effect of Different Coupling Agents. Instituto Técnico de Materiais Plásticos de Valência, Valência, 2006.
38. PAOLI, M. A. Compósitos Poliméricos. Projeto de Pesquisa (Engenharia de Materiais), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2011.
39. PAULESKI, D. T., et al. Características de compósitos laminados manufaturados com Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e diferentes proporções de casca de arroz e partículas de madeira. Ciência Florestal, Santa Maria, 2007.

40. BARBOSA, A. P. Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de buriti. Dissertação de doutorado. Universidade estadual do Norte Fluminense – UENF. 2011.
41. DELLA, V. P. Processamento e caracterização da sílica ativa obtida a partir das cinzas de casca de arroz. 2001. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina- Santa Catarina.
42. FERNANDES, I. J., et al. Caracterização do resíduo industrial casca de arroz com vistas a sua utilização como biomassa. 6º Fórum Internacional de resíduos sólidos, São Paulo, 2007.
43. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. E-PAPERS: Rio de Janeiro, 2001.
44. ALFARO, E. F., SILVA, L. G. A. Caracterização do compósito de polipropileno com cinza de casca de arroz. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo, 2010.
45. FERNANDES, I. J. Desenvolvimento e Caracterização de compósitos de cinza de casca de arroz em matriz epóxi. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, São Leopoldo, 2015.
46. STADLER, F. J., TAKAHASHI, T.; YONETAKE, K. Crystal structure of ethene-/a-olefin copolymers with various long comonomers (C8–C26). European Polymer Journal, vol. 47, 1048 – 1053, 2011.
47. SAVINI, G. Estudo da Tenacificação de Materiais à Base de Polietileno Submetidos a Temperaturas Extremas. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, 2016.
48. BITTENCOURT, B. A., et al. Influência das características do pó de polietileno de ultra alto peso molecular na densidade a verde de pré-formas. 10º Congresso brasileiro de polímeros. Foz do Iguaçu, 2009.
49. OLIVEIRA, J. F. Obtenção de sílicas mesoporosas altamente ordenadas a partir das cinzas da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar. Programa de Pós-Graduação em Química, São Paulo, 2014.

50. DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização da cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. Departamento de Engenharia Mecânica/Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Scielo, 2001.
51. NASCIMENTO, G. C. Estudo da adição da cinza de casca de arroz como carga mineral em polipropileno. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2011.
52. DAFICO, D.A. Estudo da dosagem do concreto de alto desempenho utilizando pozolanas provenientes da casca de arroz. Tese de doutorado. UFSC, Florianópolis, 2001.
53. EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Briquetes: produção de lenha ecológica. Disponível em: http://www.youtube.com/watch?v=eEKd5m_-ZWE Acesso em: 24 abril 2016.
54. WALLAUER, F. A. Estudo e avaliação da adição de cinza de arroz à borracha EPDM. Universidade federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia de Materiais. Porto Alegre, 2011.
55. FERRO, W. P. Utilização da cinza da casca de arroz como carga em matriz de poliamida 6 submetida à radiação ionizante. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo, 2009.
56. SUWANPRATEEB, J.; HATTHAPANIT, K. Rice-Husk-Ash-Based Silica as a Filler for embedding Composites in Electronic Devices. Journal of Applied Polymer Science, 2002.
57. LAJARA, T. T. Análise de viabilidade técnica da utilização de cinzas de casca de arroz na fabricação de porcelanas. Departamento de Engenharia Química da Ufrgs. Porto Alegre, 2011.
58. GALDINO, G. V. Avaliação do efeito do reprocessamento do polietileno de ultra alto peso molecular sobre suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: Faculdade de Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2014.

59. SEBRAE. Cadeia produtiva da indústria de material plástico - Cenários econômicos e estudos setoriais. Recife, 2008.