

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

VINICIUS CERVEIRA

UTILIZAÇÃO DE CASCA DE ARROZ COMO CARGA DE REFORÇO
NA PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS COM O POLÍMERO ABS
E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES

PORTO ALEGRE

2018

VINICIUS CERVEIRA

UTILIZAÇÃO DE CASCA DE ARROZ COMO REFORÇO
NA PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS COM O POLÍMERO ABS
E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico – Química” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador: Prof.^o Dr. Douglas Gamba

PORTO ALEGRE

2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus familiares, principalmente a meu pai e minha mãe, pelo apoio em todas as minhas decisões, pelo suporte financeiro e por continuarem sempre ao meu lado.

À Ariadne, minha namorada, por ser essa pessoa tão compreensível e carinhosa com quem posso compartilhar meus sofrimentos e vitórias, os momentos bons e os ruins, sempre me disponibilizando um apoio emocional imensurável.

Aos meus caros amigos, que serviam de válvula de escape desta loucura que chamamos de graduação, sempre compreendendo minhas ausências ou falta de paciência devido ao trabalho e à faculdade.

Aos colegas do laboratório K206, pela ajuda e momentos de descontração, em especial ao Marcelo Gryczak, por ser esse cara que pensa fora da caixa e acaba tendo ótimas ideias, tendo sido um ótimo coorientador não oficial.

Ao meu orientador, Dr. Douglas Gamba, por ser este excelente profissional e grande amigo, a ponto de me acolher em seu laboratório, mesmo com as minhas dificuldades de tempo, para a realização deste trabalho.

Ao meu grande amigo Frank Holbach pela revisão deste trabalho.

“It isn’t how hard you hit... It’s how hard you can get hit and keep moving forward. It’s about how much you can take and keep moving forward.
That’s how winning is done!”

— Sylvester Stallone, Rocky Balboa

RESUMO

Nas últimas décadas, o Brasil teve um grande crescimento industrial em diversos setores, o que está diretamente associado a um aumento na geração de resíduos. No do setor agrícola, mais especificamente, há uma grande quantidade de resíduos de cascas de arroz, equivalente a aproximadamente 23% do total em massa do processo de beneficiamento do grão. Como uma alternativa ao descarte — sendo a queima o mais utilizado e que está relacionado a diversos problemas ambientais —, tem-se a agregação de valor produtivo a esse resíduo. Destaca-se, neste trabalho, a utilização da casca de arroz como carga de reforço em compósitos com o polímero ABS, o qual possui uma vasta aplicação industrial já bastante conhecida. Para isso, as cascas foram lavadas e secas, sendo uma parte delas moída a fim de se obter um pó fino. Os compósitos foram preparados em dois grupos distintos, um com as cascas inteiras e o outro com o pó obtido das cascas, utilizando uma câmara de mistura. Os dois grupos foram formulados com quantidades de 5, 10 e 20%, em massa, de carga de reforço. Os materiais obtidos foram caracterizados pelas análises térmicas de TGA e DSC, bem como análise de MEV para averiguar a presença da casca no compósito e sua dispersão. Os ensaios mecânicos aos quais as amostras, após confecção dos corpos de prova, foram submetidas foram de tração à ruptura e dureza Shore D. A partir dos resultados obtidos, foi observado que a adição da casca de arroz não modificou consideravelmente a temperatura de transição vítrea, a temperatura média de degradação nem os percentuais de ruptura. Foi possível afirmar que, com a adição da casca, foi observado um aumento da dureza.

Palavras-chave: Compósitos; ABS; Casca de arroz; Carga.

ABSTRACT

Over the last decades, Brazil has experienced a big industrial growth in several sectors, which is directly associated with an increase in the generation of waste. Among the agricultural sector, for example, there is a large quantity of rice husk residues, equivalent to approximately 23% of the total mass of the grain. This residue is commonly used for generation of energy by combustion, which may lead to several environmental problems. Alternatively, rice husks could be used as fiber reinforcement for composites, adding commercial value to this residue. In this work, the rice husk was used as fiber reinforcement in composites with the polymer ABS, which possess a wide industrial application. In order to do that, I washed and dried the rice husks and milled part of it to obtain a fine powder. The composites were prepared in two different groups, one containing the whole rice husks and another containing the obtained rice husk powder, using a Haake mixer. Both groups were formulated with amounts of 5, 10 and 20% (m/m) of fibers. The obtained materials were characterized by thermal analyses TGA and DSC, as well as analysis of MEV to investigate the dispersion. The samples were also submitted the samples to mechanical tests, where the specimens were analyzed by stress–strain measurements and Shore D hardness. The results showed the maintenance of glass transition of the polymer, as well as its degradation temperature. The addition of the rice husk to ABS polymer did not considerably modify the Young module or sample elongation. However, it was observed an increase in the hardness of the material.

Keywords: Composites; ABS; Rice husks; Fiber reinforcement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas representativas dos diferentes tipos de copolímeros, onde os círculos em branco e em preto representam monômeros distintos	4
Figura 2. Representação do copolímero ABS enxertado	6
Figura 3. Estrutura do copolímero ABS enxertado	6
Figura 4. Casca de arroz	11
Figura 5. A) Elucidação da estrutura do grão de arroz e B) análise de MEV da casca de arroz	12
Figura 6. A) Procedimento de avagem das cascas de arroz com água deionizada. B) Cascas de arroz após o processo de moagem	16
Figura 7. Modelo do corpo de prova utilizado para os ensaios mecânicos	18
Figura 8. Molde dos corpos de prova	18
Figura 9. Termograma de TGA da casca de arroz, previamente lavada e seca	20
Figura 10. Termogramas dos compósitos preparados com a casca de arroz inteira (CA) e moída (CAM)	22
Figura 11. Derivada do peso em relação a temperatura	23
Figura 12. Termogramas de DSC dos compósitos ABS/CA e ABS/CAM	23
Figura 13. Dureza Shore D, no instante inicial, após 15 segundos e 30 segundos dos compósitos	25
Figura 14. Ensaio na emic	26
Figura 15. Comparação das tensões obtidas pelos percentuais de casca de arroz inteira e moída	26
Figura 16. Micrografias dos compósitos com 30x e 15Kv, sendo A) RVC01; B) RVC02; C) RVC03; D) RVC04; E) RVC05 e F) RVC06	28
Figura 17. Variação do custo do barril de petróleo nos últimos 5 anos	29
Figura 18. Fluxograma das pesquisas realizadas	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composições possíveis para o ABS.....	6
Tabela 2. Dados do setor arrozeiro no Brasil	10
Tabela 3. Dados do setor arrozeiro no Rio Grande do Sul.....	10
Tabela 4. Medidas dos corpos de prova	18
Tabela 5. Formulação dos compósitos.....	21
Tabela 6. Percentuais de resíduos obtidos pela análise termogravimétrica.....	22
Tabela 7. Valores de dureza Shore D	24
Tabela 8. Dados obtidos pelos ensaios na máquina de ensaios universal.	27
Tabela 9. Cotações do ABS	30
Tabela 10. Relação do custo para produção de 1 quilograma de cada compósito ...	30
Tabela 11. Relação da redução do custo final dos compósitos ABS/CA	31

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 COMPÓSITOS	3
2.1.1 MATRIZ	3
2.1.1.1 POLÍMEROS	3
2.1.1.2 COPOLÍMERO ABS	5
2.1.1.3 REFORÇO	8
2.1.1.4 RESÍDUOS AGRÁRIOS	9
2.1.1.5 CASCA DE ARROZ	11
3 OBJETIVO	13
3.1 OBJETIVO GERAL	13
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
4 MATERIAIS E MÉTODOS	14
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS	14
4.2 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	14
4.2.1 PREPARAÇÃO DA CASCA DE ARROZ	14
4.2.2 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	15
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	15
4.3.1 ANÁLISES TÉRMICAS	15
4.3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	15
4.3.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	16
4.4 ENSAIOS MECÂNICOS	16
4.4.1 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	16
4.4.2 TRAÇÃO À RUPTURA	18
4.4.3 DUREZA SHORE D	18
4.5 MORFOLOGIA	18
4.5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	18
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
5.1 ANÁLISES TÉRMICAS	19
5.2 ENSAIOS MECÂNICOS	22
5.3 MORFOLOGIA	26

6 AVALIAÇÃO DE CUSTOS E PATENTES	28
6.1 SITUAÇÃO ATUAL: PATENTES.....	30
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
REFERÊNCIAS.....	34

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o Brasil teve um grande crescimento industrial em diversos setores. Esse crescimento do setor industrial está associado a um crescimento na geração de resíduos, os quais devem ter uma destinação correta a fim de não gerar impactos ambientais. O setor agrícola é um exemplo disso, pois no beneficiamento do arroz temos aproximadamente 23% do total em massa referente à casca de arroz. Uma das principais soluções encontradas para o descarte desse resíduo é a sua queima para a geração de energia. Contudo, essa queima também se torna prejudicial ao meio ambiente devido à emissão de gases que contribuem para as alterações climáticas, bem como para a produção de cinzas, que acabam por escoar para bacias hidrográficas.

Uma alternativa ao descarte incorreto dos resíduos industriais é a agregação de valor produtivo a eles. Exemplos disso são a utilização de casca de frutas para compostagem e consequente utilização como adubo para solos e a utilização de areia de fundição na confecção de tijolos. Este último também pode ser considerado um exemplo de utilização de resíduo como reforço em compósitos. Esse fim é considerado um excelente campo para o reaproveitamento de resíduos do setor de beneficiamento de cereais, dentre os quais destaca-se a casca de arroz, que é um material composto de 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica de base anidra, possui uma alta dureza, fibrosidade e natureza abrasiva.

O polímero ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) é considerado um copolímero de engenharia, o qual possui como características a resistência química, boas propriedades mecânicas e uma alta resistência ao impacto. Em virtude dessas características, esse polímero possui grande aplicação industrial, como na produção de invólucros de diversos aparelhos eletrônicos, brinquedos e embalagens e no setor automotivo na confecção de painéis e para-choques.

Embora o ABS apresente excelentes propriedades, é necessária a incorporação de aditivos a fim de atribuir novas propriedades ou, ainda, magnificar aquelas já conhecidas e destacadas desse material. Um exemplo disso seria a utilização de cargas de reforço, que aumentariam as propriedades mecânicas do polímero, formando um compósito.

Como forma de agregar valor ao resíduo de casca de arroz e diminuir o impacto ambiental causado pela sua queima, este trabalho propõe a sua utilização como carga em um polímero de engenharia, como o ABS. Ao mesmo tempo que se propõe a agregação de valor desse resíduo, este trabalho também apresenta uma possibilidade de redução de custo do polímero ABS. Dessa maneira, foram preparados compósitos com diferentes proporções entre o ABS e a casca arroz, onde foram avaliados as suas propriedades térmicas e mecânicas, além de uma projeção de custos relacionados à incorporação desse resíduo agroindustrial à matriz polimérica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPÓSITOS

Considerados uma opção de matéria-prima que apresenta melhores propriedades, bem como possibilita a redução de custos, os materiais compósitos são bastante utilizados em diversos setores do mercado. Eles concorrem junto aos materiais de engenharia convencionais — como, por exemplo, os polímeros puros, cimento, entre outros.

São definidos como materiais heterogêneos, independentemente da escala, obtidos da combinação de um material contínuo, denominado matriz, e um descontínuo, denominado carga. Este último é o principal fator na resistência a esforço do material^{1,2} e será brevemente discutido a seguir.

2.1.1 Matriz

A matriz basicamente consiste no material cujas propriedades serão alteradas pela incorporação de uma carga. Essa matriz pode ser formada por polímeros, metais, cerâmica e de cimento (concreto). Para um material ser utilizado como matriz de um compósito, ele necessita apresentar uma certa ductilidade.³ No presente trabalho, será abordada a utilização de uma matriz polimérica.

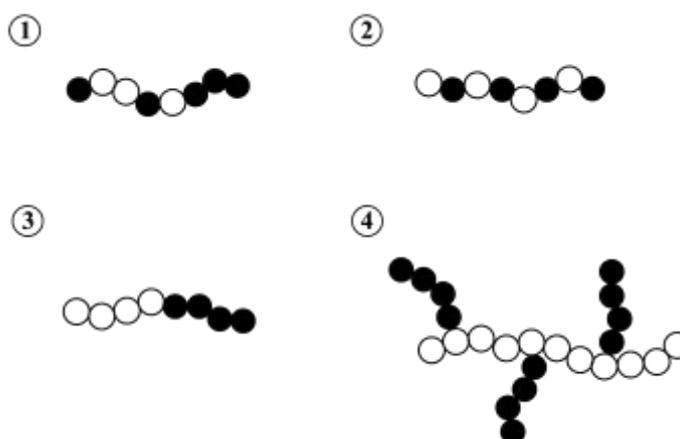
2.1.1.1 Polímeros

Polímeros são macromoléculas, geralmente orgânicas, que contêm um número muito grande de unidades de repetição e que estão ligadas por ligações covalentes. Essas unidades repetitivas são chamadas de monômeros, os quais, por meio de reações de polimerização (radicalar, em etapas, por abertura de anel, iônica ou por coordenação), formarão o polímero.

Quando constituído de apenas um monômero, o polímero é classificado como homopolímero; quando constituído de dois ou mais, copolímero. Na Figura 1 são apresentadas representações de diversos copolímeros. A distribuição das unidades repetitivas é o que define a classificação dos copolímeros. Ele pode ser:

1. Estatístico: quando há uma distribuição aleatória das unidades repetitivas diferentes;
2. Alternado: quando essas unidades repetitivas se organizam de forma alternada;
3. Em bloco: quando há sequências de uma das unidades de repetição seguida de outra sequência, agora da outra unidade;
4. Enxertado: quando a única cadeia polimérica se liga a um ou mais monômeros de forma covalente, formando ramificações.

Figura 1. Estruturas representativas dos diferentes tipos de copolímeros, onde os círculos em branco e em preto representam monômeros distintos.



Estes polímeros podem ser classificados de diversas formas, como, por exemplo, em termoplásticos e termofixos. Os primeiros são polímeros que possuem a capacidade de amolecer e fluir aquecidos e são fusíveis e reprocessáveis. Os termofixos, por sua vez, são os polímeros que amolecem somente uma vez quando aquecidos, pois, após esse primeiro aquecimento, eles passam por um processo de cura, ou seja, a formação de ligações cruzadas. Esse processo é uma transformação química irreversível, tornando, em seguida, esses polímeros em materiais rígidos. Além disso, eles são infusíveis e não podem ser reprocessados.⁴

As matrizes poliméricas termoplásticas apresentam grandes vantagens em relação a outras devido ao fato de serem de fácil processamento e à possibilidade de reprocessamento.¹ Devido a essas propriedades, a investida em compósitos com esse tipo de matriz encontra-se em crescimento. Por exemplo, a utilização de polietileno pós-consumo (PEpc) como matriz em um compósito com as fibras do bagaço de cana, sendo este último o reforço. Nesse estudo, os autores observaram que, com a adição do reforço, obtinham-se materiais mais rígidos. Devido a essa característica, os compósitos demonstraram maiores valores de módulo de elasticidade e flexão e maior resistência a impacto quando comparados à matriz pura.⁵

Outro estudo em que foi utilizado um polímero termoplástico como matriz foi o de Nwanonyi e colaboradores.⁶ Nesse trabalho, a matriz polimérica usada foi o polietileno de baixa densidade (LDPE) e a casca de arroz como reforço. Como resultado, os compósitos apresentaram uma redução na resistência à tração e o percentual de alongamento quando submetidos aos ensaios mecânicos. Outro fato apresentado é a absorção de água do composto, que sofreu um acréscimo considerável devido à presença da casca.

Tendo em vista os benefícios da utilização de termoplásticos como matriz de compósitos, cresce a demanda e necessidades de diferentes opções para atender a diversos segmentos no mercado. Considerando isso, surge o ABS, que é um copolímero de engenharia extremamente utilizado em diversos segmentos devido a seu teor de brilho e acabamento, bem como suas excelentes propriedades mecânicas.

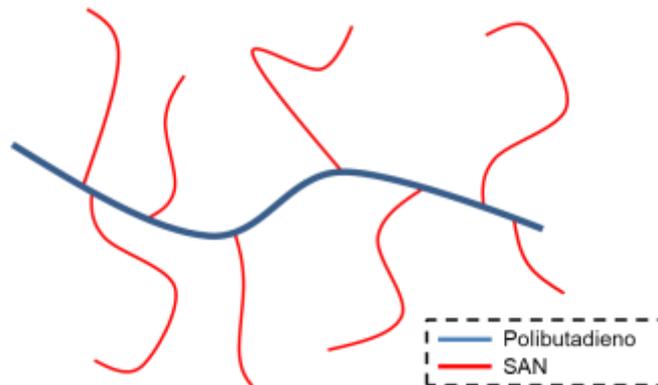
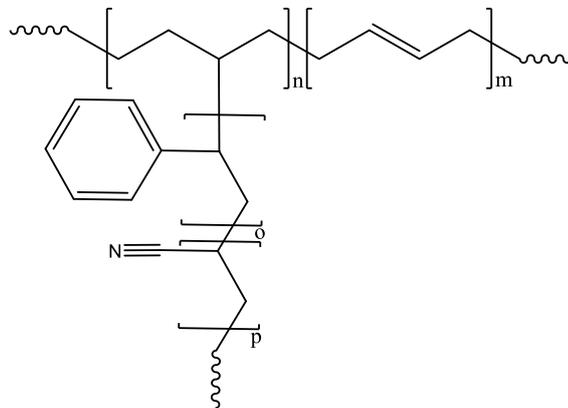
2.1.1.2 Copolímero ABS

O copolímero ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) é um polímero que contém uma cadeia de polibutadieno que é enxertada com um copolímero estatístico de estireno-acrilonitrila (SAN) (Fig. 2), a estrutura do copolímero de ABS esta representada na figura 3. Diferentes composições de ABS podem ser encontradas no mercado, ou seja, para cada aplicação é possível ajustar as características do copolímero a partir dos diferentes percentuais de cada um dos monômeros que o compõe. A Tabela 1 mostra as variações mais comuns entre os monômeros na preparação do ABS.⁷

Tabela 1. Composições possíveis para o ABS.

Polímero	Percentual Comum (%)	Variações (%)
Butadieno	20	20 – 30
Acrilonitrila	25	20 – 30
Estireno	55	20 – 60

Fonte: Wiebeck e Harada, 2005.

Figura 2. Representação do copolímero ABS enxertado.**Figura 3.** Estrutura do copolímero ABS

Conforme indicado anteriormente, cada um dos monômeros utilizados contribuem para que o copolímero apresente uma determinada característica. No polímero ABS, por exemplo, a adição de acrilonitrila propicia resistência térmica e química ao material, enquanto o estireno contribui para a ductilidade, rigidez e brilho e o polibutadieno proporciona flexibilidade, tenacidade e resistência ao impacto.

Uma das grandes vantagens do ABS é a facilidade de processamento desse material, podendo ser moldado por injeção, extrusão, termoformagem e compressão.^{8,9} Em razão das características apresentadas, o ABS é o segundo plástico mais utilizado no segmento de equipamentos elétricos e eletrônicos. É um polímero de engenharia, também presente em invólucros de monitores, gabinetes e celulares, além de ser utilizado em painéis e para-choques de carros.¹⁰

Estudos anteriores já utilizaram o ABS na confecção de compósitos. Um exemplo é o trabalho de Zheng e colaboradores, que propuseram a preparação de um nanocompósito de SiO₂ enxertado ao ABS.¹¹ Para fins de avaliação da presença da sílica, foi utilizada espectroscopia de infravermelho, que, por sua vez, confirmou a presença de ligações covalentes entre o ABS e a sílica. Os compósitos também tiveram suas temperaturas vítreas analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), onde foi observado que, com o aumento do percentual da sílica, houve um aumento significativo da T_g do compósito. Análises termogravimétricas também foram realizadas, nas quais foi observado o percentual de resíduo referente à sílica adicionada.

Outro estudo avaliou as propriedades viscoelásticas de nanocompósitos de SiO₂/ABS. A discussão abordada foi a distribuição do tamanho dos nanocompósitos. Entretanto, as propriedades viscoelásticas foram influenciadas principalmente pela formação de redes de enchimento e não pela adsorção das cadeias poliméricas na superfície das nanopartículas. Portanto, as características da sílica foram mais determinantes como um material de reforço do que como nanopartícula.¹²

Crews e colaboradores realizaram um trabalho em que apresentaram compósitos de ABS/celulose avaliando suas propriedades mecânicas e sua estabilidade térmica.¹³ Pela análise termogravimétrica, concluíram que a inclusão de microcristais de celulose ao ABS aumenta de maneira significativa a estabilidade térmica desse em comparação com o polímero puro. As propriedades mecânicas foram avaliadas com análises termomecânicas (TMA), por meio das quais observaram que a adição da carga foi benéfica ao coeficiente de expansão térmica (CTE) em relação ao ABS.

Entretanto, com o aumento desse percentual de carga, foi observado que os valores de CTE reduziram ao ponto de, quando a razão ABS:Celulose ficou igual a 1:1, eles obterem valores menores do que com o ABS puro.

2.1.1.3 Reforço

Uma característica importante na maioria dos materiais, ainda mais se observada em materiais frágeis, é que uma fibra com menor tamanho será muito mais forte e resistente do que o material bruto. Com base nisso, disseminou-se a utilização de materiais como reforço. O reforço consiste na fase dispersa do compósito, podendo ser dividido em três categorias: *whiskers*, fibras e arames.^{2,14}

- *Whiskers*: monocristais finos com altos valores na razão de aspecto ($20 < l/d < 1000$). Em função desse pequeno tamanho, possuem alto grau de cristalinidade, sendo considerados virtualmente isentos de defeitos, tornando suas resistências extremamente elevadas. Entretanto, devido ao seu alto custo, são pouco utilizados em compósitos.
- Fibras: pequenos materiais policristalinos ou amorfos com baixos valores de razão de aspecto ($l/d < 20$). Geralmente polímeros ou cerâmicas. As aramidas, o vidro e o carbono são exemplos de fibras.
- Arames: fibras com valores elevados de diâmetro ($d > 150 \mu\text{m}$). Exemplos de arames são o aço, tungstênio e molibdênio. São utilizados, por exemplo, como um reforço radial em pneus automotivos.

Uma opção de reforço que vem sendo bastante empregada é a utilização de fibras naturais. Essas são assim denominadas por serem provenientes de plantas e animais. Esse tipo de reforço vem ganhando cada vez mais atenção por possuir boas propriedades e vantagens em relação às fibras sintéticas. Entre suas vantagens, há o baixo peso, baixo custo e o fato de elas não serem prejudiciais aos equipamentos de processamento. No geral, as fibras naturais têm boas propriedades mecânicas relativas, apresentando valores consideráveis de módulo de tração e módulo de flexão. Em contrapartida, temos alguns problemas relacionados ao seu uso.

A estrutura das fibras naturais consiste em celulose, hemicelulose, lignina, pectina e substâncias cerosas, permitindo a absorção de umidade, que resulta em ligações fracas entre a fibra e o polímero. Além disso, os acoplamentos entre fibra natural e polímero são considerados um desafio, pois as estruturas químicas das fibras e matriz são variadas.¹⁵

Dentro do contexto das boas propriedades que uma fibra natural pode trazer a um compósito, cresce a demanda da utilização de resíduos agrários fibrosos. Dessa forma, é resolvido um problema de gestão de resíduos, agregando valor a esse ao mesmo tempo que se obtêm novos materiais compósitos com boas propriedades mecânicas. Além disso, uma expressiva redução de custo pode ser obtida em comparação com a matriz polimérica pura em relação ao compósito.

2.1.1.4 Resíduos agrários

Na atualidade, é possível identificar os resultados das constantes intervenções do ser humano no meio ambiente, especialmente no decorrer dos dois últimos séculos. Entretanto, com o aumento da capacidade produtiva, a qual culminou com a primeira grande revolução científico-tecnológica, esses danos aumentaram de maneira considerável, tornando necessária uma reavaliação do atual modelo de produção e consumo em vigor.¹⁶

Em função de elevados custos com manejo, tratamento e armazenamento, a gestão de resíduos se mostrou um grande problema a ser enfrentado por órgãos ambientais. A redução da geração de resíduos e o incentivo à reciclagem, bem como a reutilização de materiais, são algumas das estratégias adotadas para amenizar o problema. Esses esforços resultariam numa redução de custos com a gestão de resíduos junto de uma redução de aterros sanitários, este último ainda considerado como o meio mais comum e barato para a disposição de resíduos.¹⁷

Esses resíduos podem ser oriundos de diferentes setores, sendo um deles o agroindustrial, o qual pode ser representado, por exemplo, pela produção de cereais. Essa produção é de suma importância para a população, visto que está diretamente relacionada a uma necessidade básica da sociedade: a alimentação. Dentro do enfoque da produção de cereais, o arroz possui especial destaque, pois cerca de 23% da massa total deste grão é proveniente de sua casca.¹⁸

Sendo um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, o arroz é considerado o principal alimento para mais da metade da população mundial. Sua relevância é ainda maior em países emergentes como o Brasil, desempenhando um papel estratégico tanto no nível social quanto no econômico.¹⁹

Analisando os dados disponíveis na *EMBRAPA* (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), é possível verificar que o Brasil concentra sua produção de arroz em alguns estados, tendo aproximadamente cerca de 55% da área plantada situada no estado do Rio Grande do Sul. As Tabelas 2 e 3 apresentam dados de produção deste cereal tanto em nível nacional quanto regional.

Tabela 2. Dados do setor arrozeiro no Brasil.

Período	Área (ha)	Produção (ton)	Rendimento (kg/ha)
1986-1990	27.165.300	51.212.838	9.446
1991-1995	22.085.047	51.437.818	11.656
1996-2000	18.022.442	49.852.953	13.790
2001-2005	17.104.625	57.384.240	16.732
2006-2010	14.344.734	58.665.422	20.463
2011-2015	11.969.568	61.113.930	25.624
2016	1.940.220	10.648.687	5.488

Tabela 3. Dados do setor arrozeiro no Rio Grande do Sul.

Período	Área (ha)	Produção (ton)	Rendimento (kg/ha)
1986-1990	3.911.600	18.370.900	23.438
1991-1995	4.649.124	22.612.100	24.311
1996-2000	4.401.330	22.483.852	25.410
2001-2005	4.943.039	27.871.175	28.135
2006-2010	5.187.704	35.322.983	34.012
2011-2015	5.528.042	41.652.429	37.656
2016	1.062.487	7.493.431	7.053

Considerando que, no ano de 2016, o Rio Grande do Sul produziu 7,5 milhões de toneladas de arroz e que, como citado anteriormente, cerca de 23% dessa massa é referente a sua casca, teremos um total de cerca de 1,72 milhão de toneladas. Atualmente a casca de arroz tem alguns destinos, como, por exemplo, sua utilização na própria indústria de beneficiamento, sendo queimada para a geração de energia,²⁰ ou a sua utilização como adubo em áreas rurais. Todos os destinos que a casca de arroz pode ter estão regulamentados na DIRETRIZ TÉCNICA Nº 002/2011 da FEPAM-RS (Fundação Estadual de Proteção Ambiental).

2.1.1.5 Casca de arroz

Embora grande parte do volume de casca de arroz seja utilizada para queima¹⁹ ou como adubo,¹⁷ vem sendo crescente o interesse de pesquisadores na agregação de valor desse resíduo, utilizando-o, por exemplo, como carga de reforço em compósitos.²¹ Há diversos trabalhos publicados em que esse resíduo é utilizado *in natura* (Fig. 4), sofrendo algum tipo de processo ou até mesmo utilizando as cinzas provenientes da sua queima.²²

Figura 4. Casca de arroz.

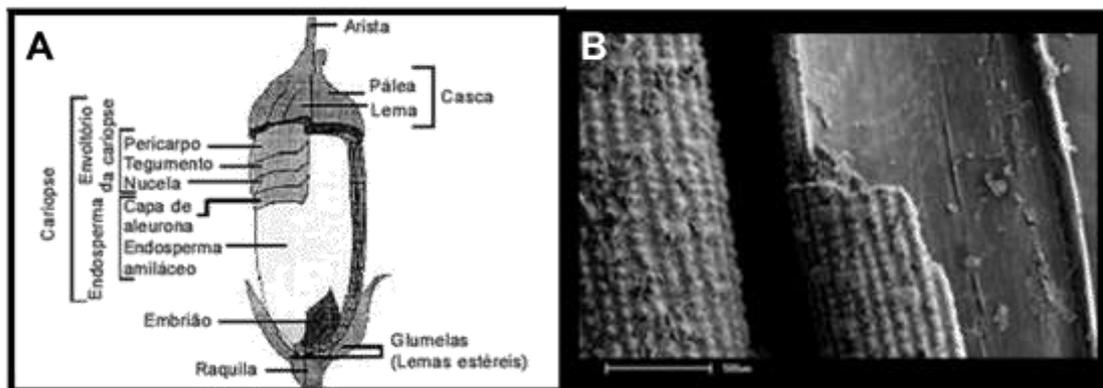


Fonte: Do Autor (2017).

A casca de arroz é um interessante objeto de estudo devido a sua composição ser de 50% celulose, 30% lignina e 20% sílica de base anidra.¹⁴ Ela é formada por quatro camadas fibrosas com elevados teores de sílica. Acredita-se que esta última se encontra na forma opalina na casca de arroz, ou seja, na fase hidroamorfa da sílica. Ela é polimerizada com a evaporação da água, formando a membrana sílico-celulósica. Essa sílica é extraída do solo e transportada pela planta como um ácido monossílico, concentrando-se no caule e na casca.²³

A estruturação da casca em 4 camadas fibrosas também é mostrada no estudo de Juliano²⁴ e exposta na Figura 5A. Nesse estudo, é explicada a estrutura de um grão de arroz, bem como a de sua casca. A figura 5B mostra uma microscopia da casca de arroz onde as superfícies interna e externa da casca estão bastante evidentes, bem como as fibras que a compõem.

Figura 5. A) Elucidação da estrutura do grão de arroz; e B) Análise de MEV da casca de arroz.



Fontes: A) Juliano e colaboradores,²⁴ e B) WANG e colaboradores.²⁵

Devido às características supracitadas, as quais podem ser consideradas interessantes como reforço, houve um número crescente de trabalhos utilizando-as em compósitos. Um exemplo disso é o trabalho de Premalal, Ismail e Baharin, no qual foram desenvolvidos compósitos de polipropileno com casca de arroz moída.²⁶ Nesse estudo, foram utilizados percentuais de 15 a 60% de casca de arroz moída (CAM), sendo identificado que, com a adição da casca, houve um aumento do módulo de Young e do módulo de elasticidade do compósito em relação ao polímero puro. Entretanto, com o aumento do percentual da casca moída, foi observada uma redução dessas propriedades.

Outro estudo conduzido apresentou as adições de casca de arroz e de casca de amendoim em resinas epóxi, sendo, então, comparados os compósitos formados entre eles. Foi observado que, com o aumento do percentual de reforço, houve melhoras na resistência a impacto e dureza, mas que, em contrapartida, houve uma redução na resistência a tração e flexão.²⁰

Visando às características apresentadas pelo copolímero ABS e às propriedades que a casca de arroz possui, este trabalho tem como objetivo a obtenção de compósitos formados a partir desses dois materiais. O segundo será utilizado como reforço no compósito, e, associado a este uso, estará a agregação de valor a esse material até então considerado como resíduo. Juntamente a isso, também haverá a redução de custos em comparação com os polímeros de ABS puro.

3. OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste projeto tecnológico é o processamento de compósitos de ABS/casca de arroz visando à utilização de um resíduo agrário em polímeros de engenharia, além da associada redução de custos ao utilizar esses materiais.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Processamento de compósitos de ABS/casca de arroz em diferentes proporções;
- ✓ Caracterizações físico-químicas e mecânicas dos compósitos;
- ✓ Avaliação de custos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização deste trabalho, foi utilizada casca de arroz fornecida pela empresa *Engenho Viamonense*, situado em Viamão, próximo ao Campus do Vale da UFRGS, em Porto Alegre.

O polímero utilizado foi o copolímero ABS AG15A1-H, fornecido pela empresa *Innova Videolar*, e produzido pela *Formosa Chemicals & Fiber Corporation*, de Taiwan. Segundo a empresa, esse ABS é composto de 12,9% de polibutadieno, 7,0% de acrilonitrila e 80,1% de estireno, com densidade igual a $1,05 \text{ g.mL}^{-1}$. Essa composição possui um percentual maior de estireno do que normalmente se observa na literatura, sendo os usos indicados para a produção de utensílios domésticos, embalagens para cosméticos e eletroeletrônicos.

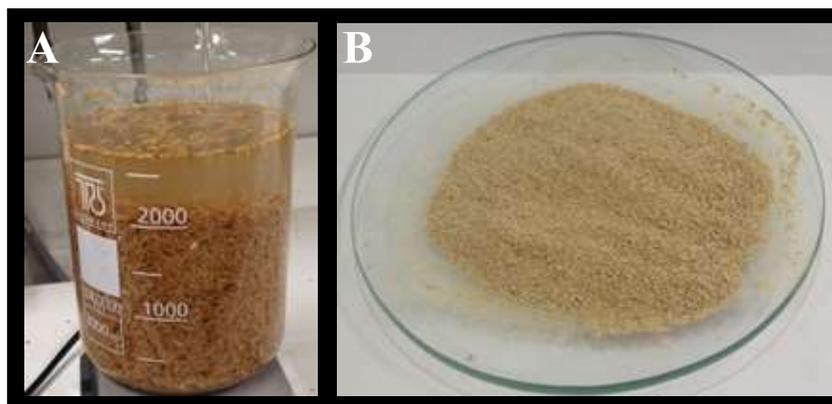
4.2 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.2.1 Preparação da casca de arroz

Inicialmente foi realizada uma lavagem da casca de arroz com água deionizada sob agitação mecânica branda, seguida de secagem em estufa sob temperatura de $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 6A). Essa etapa visa a remover possíveis contaminantes e sujeiras, como terra, defensivos agrícolas e excrementos de roedores, muitas vezes presentes em resíduos da indústria agrária.

Após a secagem, uma parte das cascas de arroz lavadas foi moída em um moinho analítico (fabricante *Cole Parmer*, Modelo 4301-00), obtendo-se um pó fino como o mostrado na Figura 6B. Para facilitar esse processo de moagem, a casca de arroz foi congelada com nitrogênio líquido a fim de deixar as cascas mais suscetíveis à quebra com o impacto.

Figura 6. A) Procedimento de lavagem das cascas de arroz com água deionizada; B) Cascas de arroz após o processo de moagem.



Fonte: Do Autor (2017).

4.2.2 Preparação dos compósitos

Os compósitos de ABS/CA foram preparados em dois grupos distintos, um com a casca de arroz inteira e o outro com a casca de arroz moída (ABS/CAM). Os dois grupos de compósitos foram formulados com quantidades de casca de arroz e de casca de arroz moída de 5, 10 e 20% (m/m). Os compósitos foram preparados utilizando uma câmara de mistura Haake (fabricante *Thermo Scientific™ Haake™ Rheomix*) durante 20 minutos a uma temperatura de 120 °C, sendo esta recomendada pelo fornecedor do ABS para o processamento. Além disso, a preparação do compósito nessa temperatura previne possíveis degradações da casca de arroz.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.3.1 Análises térmicas

4.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

O percentual de casca de arroz adicionado ao polímero foi determinado por meio de análise termogravimétrica.

Cerca de 5 mg de amostra da casca de arroz e de cada compósito preparado, além de uma do padrão ABS puro, foram submetidas a essa análise. Cada amostra foi adicionada a um porta-amostras de platina e submetida a um aquecimento de 30 a 800 °C sob uma taxa de aquecimento igual a 20 °C.min⁻¹ e atmosfera inerte. Esses ensaios foram realizados em um analisador termogravimétrico, modelo Q50 (*TA Instruments*).

4.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

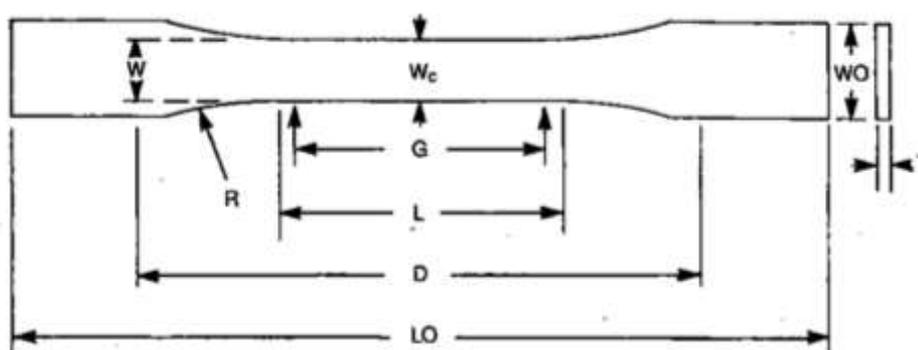
O efeito da adição da casca de arroz sobre a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero ABS foi investigado por DSC. Assim, cerca de 10 mg de cada compósito e do padrão ABS foram colocadas em porta-amostras de alumínio e submetidas a um aquecimento de 0 a 200 °C, sob taxas de aquecimento e de resfriamento de 20 °C.min⁻¹. Estes ensaios foram realizados em um calorímetro exploratório diferencial, modelo DSC Q20 (*TA Instruments*).

4.4 ENSAIOS MECÂNICOS

4.4.1 Confecção dos corpos de prova

Para a realização dos ensaios mecânicos, foram preparados corpos de prova seguindo a norma ASTM D638, específica para plásticos, sendo os deste trabalho pertencentes ao Tipo I. Segundo a norma citada, os plásticos do Tipo I são englobados por polímeros rígidos e semirrígidos, bem como para materiais compósitos com reforço. Esses corpos de prova possuem o formato de gravata, semelhante ao observado na Figura 7, e as suas medidas se encontram descritas na Tabela 4.

Figura 7. Modelo do corpo de prova utilizado para os ensaios mecânicos.



Fonte: ASTM D638.

Tabela 4. Medidas dos corpos de prova.

Medida	Tamanho (mm)
W	13
L	57
WO	19
LO	165
G	50
D	115
R	76
T	3

Para a obtenção dessas gravatas enquadradas nos limites da norma ASTM D638, foi utilizado um molde (Fig. 8) ao qual o compósito foi adicionado e prensado em uma prensa hidráulica com aquecimento (modelo SL11, *Solab*). O material foi aquecido a uma temperatura de 150 °C e prensado a uma pressão de 5 toneladas.

Figura 8. Molde dos corpos de prova.



Fonte: Do autor (2017).

4.4.2 Tração à ruptura

Os compósitos de ABS/CA e ABS/CAM foram caracterizados por sua resistência a tração quando submetidos a uma força constante. Para isso, os corpos de prova desses compósitos foram submetidos para avaliação de suas propriedades em uma máquina de ensaios universal, modelo DL-10000 (Fabricante *EMIC, Equipamentos e sistemas de ensaio LTDA*). As análises foram realizadas a uma deformação constante de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, utilizando uma célula de carga de 5000 N, até o rompimento da amostra.

4.4.3 Dureza Shore D

Para determinarmos a dureza do compósito preparado e compará-lo ao padrão, foi utilizado um Durômetro Shore D modelo ID-51012M, do fabricante Teclok. Para esse ensaio, foi seguida a norma ASTM D2240-3, que especifica que, para o ensaio de dureza, a avaliação é feita no instante inicial, após 15 segundos e 30 segundos. Para cada gravata, foram feitas 6 medidas, garantindo que havia no mínimo 6 mm de distância entre os ensaios. Feitas todas as medidas, foi calculada a média de cada corpo de prova e, então, a média do compósito para cada tempo.

4.5 MORFOLOGIA

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

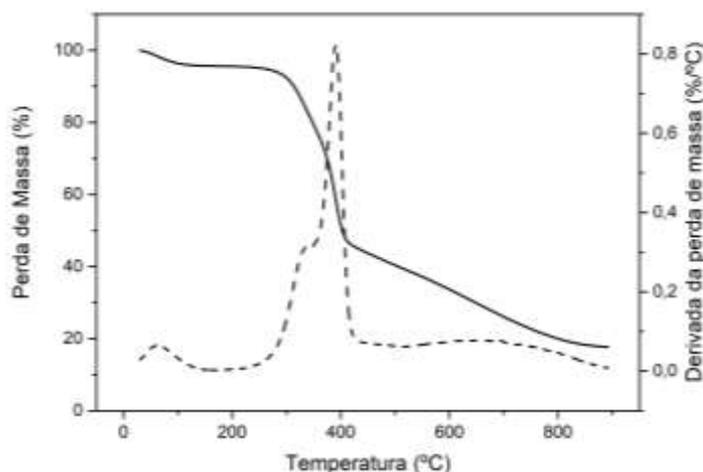
A morfologia interna dos compósitos foi observada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura. Essas microscopias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-6060 (*JEOL*). As imagens foram realizadas em seções paralelas ao ponto de ruptura do compósito, as quais foram fixadas em uma fita condutora de carbono, recobertas com ouro e analisadas com uma voltagem de aceleração de 15 kV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISES TÉRMICAS

Primeiramente foi analisado o perfil de degradação térmica da casca de arroz por análise termogravimétrica. O termograma obtido está representado na Figura 9, no qual também é mostrada a derivada da perda de massa da casca de arroz. Neste termograma, é possível visualizar quatro perdas distintas de massa, sendo a primeira em uma temperatura média de 62 °C, possivelmente atribuída à umidade absorvida pela casca, e com 4,7% de perda de massa. A segunda e terceira perdas, representando um total de 47,5% de perda de massa e temperatura média de 340 °C e 390 °C, respectivamente, podem estar relacionadas à celulose contida na casca. O último evento de degradação térmica apresenta uma perda de massa de 30,1% e uma temperatura média de 698 °C, a qual é referente à lignina. Após a completa degradação da porção orgânica da casca de arroz, há um resíduo de 17,7%, sendo este atribuído majoritariamente à sílica contida na casca de arroz. Esses valores coincidem com os percentuais apresentados em trabalhos anteriores, como citado na revisão bibliográfica deste trabalho.¹⁵

Figura 9. Termograma de TGA da casca de arroz, previamente lavada e seca.



Após a limpeza e a secagem da casca de arroz, foram preparadas as misturas dos compósitos com o polímero ABS em diferentes proporções, como é mostrado na Tabela 5. A amostra RVC P01 refere-se ao padrão de ABS puro. As amostras RVC 01, 02 e 03 utilizaram a casca de arroz inteira para a preparação dos compósitos, enquanto nas amostras RVC 04, 05 e 06 foi utilizada a casca moída. Todos os compósitos foram preparados em uma câmara de mistura Haake. Após o processamento, as amostras foram submetidas às análises térmicas para verificar a influência da presença da casca de arroz no polímero.

Tabela 5. Formulação dos compósitos.

	ABS (%)	CA (%)	CAM (%)
RVC P01	100	-	-
RVC 01	95	5	-
RVC 02	90	10	-
RVC 03	80	20	-
RVC 04	95	-	5
RVC 05	90	-	10
RVC 06	80	-	20

O perfil de degradação térmica dos compósitos foi investigado pela análise termogravimétrica (TGA). Nessa análise, seria esperada a permanência de um pequeno percentual de resíduos referente à sílica da casca de arroz, bem como as perdas de massa relativas à celulose e à lignina. Na Figura 10, é apresentado o termograma dos compósitos e, na Figura 11, as respectivas derivadas, onde ficam mais evidentes as perdas de massa referente aos compostos da casca, bem como pode ser obtida a temperatura média de degradação do material. Ao avaliar as temperaturas médias de degradação dos compósitos, são observadas pequenas variações se comparadas ao ABS puro. A partir desses termogramas, foi possível evidenciar que, para os compósitos que utilizaram a casca inteira (CA), quanto maior a quantidade de casca de arroz utilizada maior o percentual de resíduos, como mostrado na Tabela 6. Entretanto, esse comportamento não foi constatado nos compósitos com a casca moída (CAM), sendo observados percentuais de resíduo bastante aleatórios. Esse comportamento pode ser atribuído a heterogeneidade da casca.

Uma vez que os resultados apresentados não coincidem com o esperado para os compósitos contendo a CAM — ou seja, maior percentual de casca de arroz moída = maior teor de resíduos —, novas análises precisariam ser realizadas para a confirmação ou refutação dos valores apresentados.

Embora duvidosos, se os percentuais de resíduo dos compósitos com CA e CAM forem comparados, pode ser constatado que o segundo grupo apresentou um maior teor de resíduos. Isso se deve ao fato de que, ao moer a casca, a incorporação à matriz polimérica é favorecida em relação à utilização da casca *in natura* em função da melhor dispersão das partículas durante o processamento. Com a casca inteira, a remoção de uma alíquota representativa do compósito inteiro torna-se difícil em função do tamanho da casca de arroz.

Tabela 6. Percentuais de resíduos e temperaturas médias de degradação dos compósitos obtidos por TGA.

Amostra	RVC P01	RVC01	RVC02	RVC03	RVC04	RVC05	RVC06
Resíduo (%)	0	0,73	0,80	0,95	4,0	0,44	2,15
*T _{md} (°C)	468,6	465,6	465,1	463,4	459,9	465,4	463,9

* temperatura média de degradação.

Figura 10. Termogramas dos compósitos preparados com a casca de arroz inteira (CA) e moída (CAM).

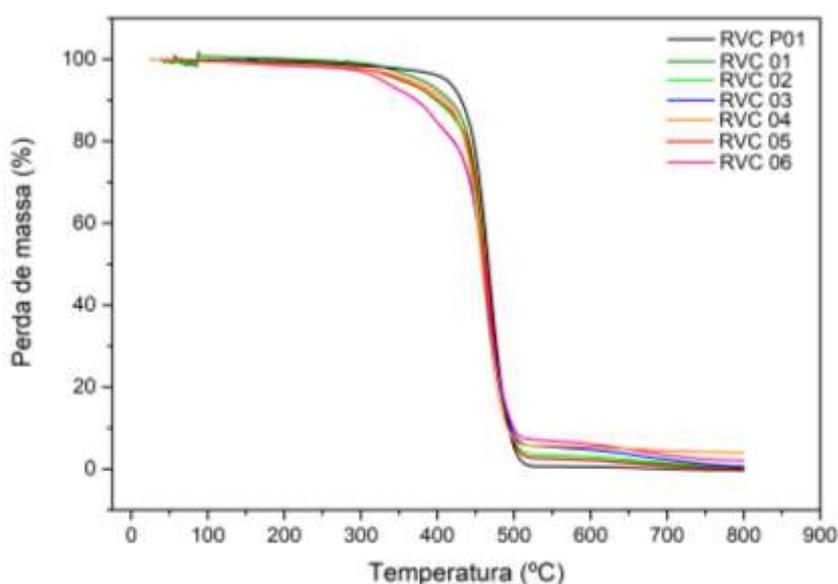
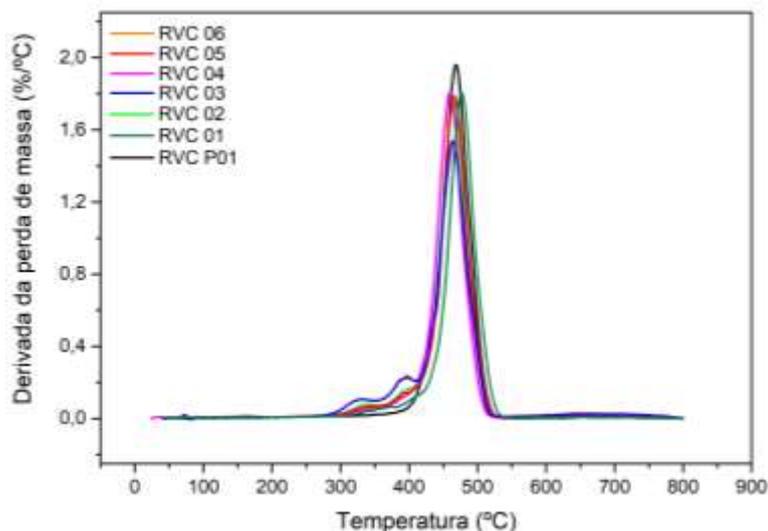
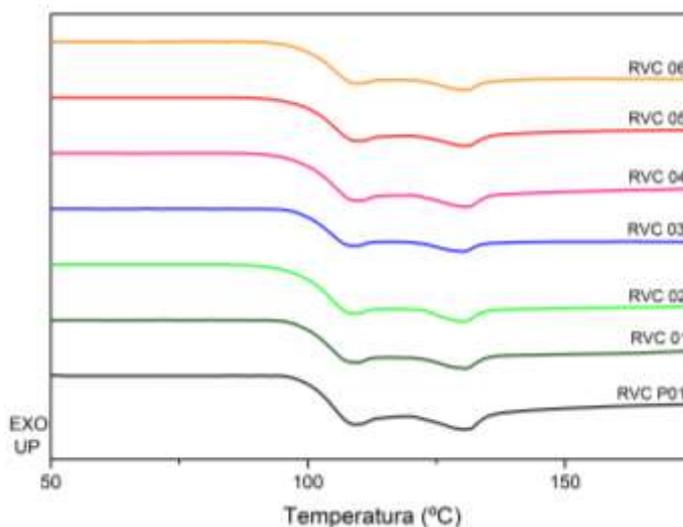


Figura 11. Derivada do peso em relação à temperatura.

Na análise de DSC, foi possível observar que a transição vítrea do material se manteve constante, mesmo com a adição do reforço, sendo que os valores das transições variaram de 105,4 °C referente ao ABS puro até, no máximo, um valor de 104,8 °C para um compósito (Fig. 12). Esse resultado é bastante positivo devido ao fato da não modificação da temperatura de aplicação dos compósitos em relação ao ABS puro. Como consequência, a utilização de um resíduo agrário como reforço de um polímero de engenharia poderia representar uma diminuição de custo do ABS sem que suas propriedades térmicas sejam afetadas.

Figura 12. Termogramas de DSC dos compósitos ABS/CA e ABS/CAM.

5.2 ENSAIOS MECÂNICOS

Após as análises térmicas, foram realizadas as prensagens para confecção dos corpos de prova para que as propriedades mecânicas dos compósitos fossem avaliadas. Ao total, foram preparados três corpos de prova do tipo gravata para cada compósito, os quais foram submetidos aos ensaios mecânicos de dureza e de tensão-deformação.

Para o ensaio de dureza, foi utilizado um durômetro Shore D, no qual avaliou-se a dureza no instante inicial, após 15 e 30 segundos. Esse ensaio tem como finalidade medir a resistência do material a uma deformação plástica localizada. Para cada gravata, foram feitas 6 medidas, garantindo uma distância mínima de 6 mm entre os ensaios. Após todas as medidas serem feitas, foi calculada a média de cada gravata e, então, a média do compósito para cada tempo de análise. Os valores das médias estão na Tabela 7, e as curvas para comparação entre os compósitos se encontram na Figura 13.

Tabela 7. Valores de dureza Shore D.

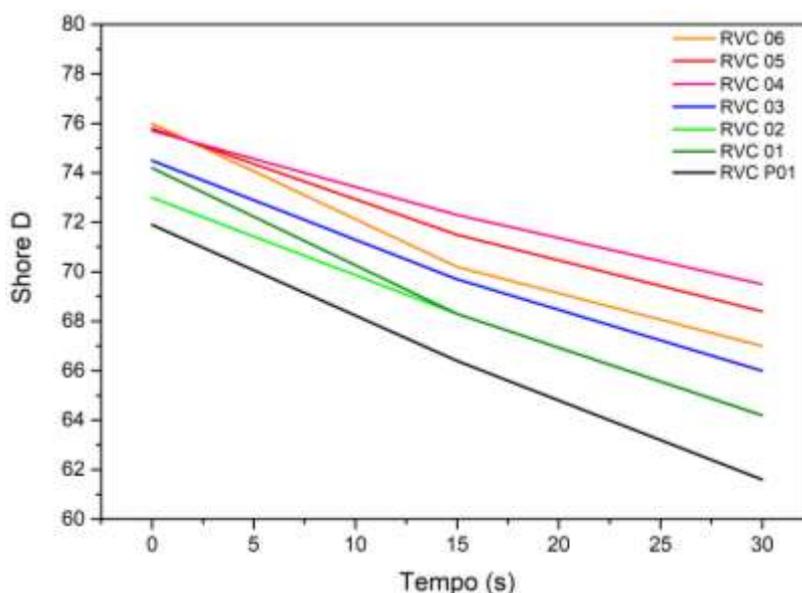
Amostra	t = 0 s	t = 15 s	t = 30 s
RVC P01	71,9 ± 3,6	66,4 ± 2,3	61,6 ± 2,7
RVC 01	74,2 ± 2,6	68,3 ± 2,4	64,2 ± 2,1
RVC 02	73,0 ± 3,5	67,1 ± 2,6	62,9 ± 2,8
RVC 03	74,5 ± 3,5	69,7 ± 3,1	66,0 ± 2,9
RVC 04	76,0 ± 2,2	70,2 ± 2,0	67,0 ± 2,0
RVC 05	75,8 ± 1,7	71,5 ± 2,6	68,4 ± 3,5
RVC 06	75,7 ± 1,9	72,3 ± 2,6	69,5 ± 3,2

Por meio dos resultados obtidos para o ensaio de dureza Shore D, foi observado que a adição da casca proporcionou um aumento na dureza do material quando comparado com o ABS puro, tanto no instante inicial quanto nos tempos intermediário e final. Contudo, não é possível afirmar que esse aumento foi significativo, uma vez que não foram realizadas análises estatísticas.

Também é possível perceber que há uma diminuição no valor da dureza conforme o tempo do ensaio. Esse comportamento provavelmente está interligado a uma transformação física do material, no qual há uma modificação da estrutura do

mesmo. Percebe-se que a casca moída mostrou valores de dureza superiores em comparação com a casca inteira.

Figura 13. Dureza Shore D dos compósitos no instante inicial, após 15 segundos e após 30 segundos.



Na casca moída, foi observado que, com o aumento do percentual, obtivemos uma redução quanto à dureza, comportamento contrário ao observado na casca inteira. Seria necessário realizar uma investigação mais detalhada para compreender esse comportamento diferente do esperado.

Os valores obtidos a partir dos ensaios mecânicos na máquina universal de ensaios estão apresentados na Tabela 8 e representados na Figura 14. Com estes, foi possível observar que não houve um comportamento padrão com a adição da casca de arroz, seja ela moída ou inteira. Entretanto, foi observado que, mesmo com a adição da carga, os percentuais de ruptura seguem próximos do padrão de ABS puro. Os baixos percentuais de alongamento a ruptura encontrados podem estar relacionados ao tipo de ABS utilizado neste estudo, o qual contém um alto teor de estireno em sua composição. Caso um ABS contendo um maior percentual de polibutadieno fosse utilizado, por exemplo, possivelmente os compósitos apresentariam um comportamento mais plástico.

Já os valores de tensão máxima e de módulo elástico apresentaram variações consideráveis. Desse modo, não é possível afirmar que a adição da casca de arroz, seja inteira ou moída, afetou significativamente esses valores em razão dos desvios-

padrão encontrados nos resultados dos ensaios. Pode-se afirmar, contudo, que a adição da casca de arroz não apresentou uma tendência de diminuição das propriedades mecânicas em relação ao ABS puro comercial utilizado.

Figura 14. Curvas dos ensaios mecânicos realizados para os compósitos.

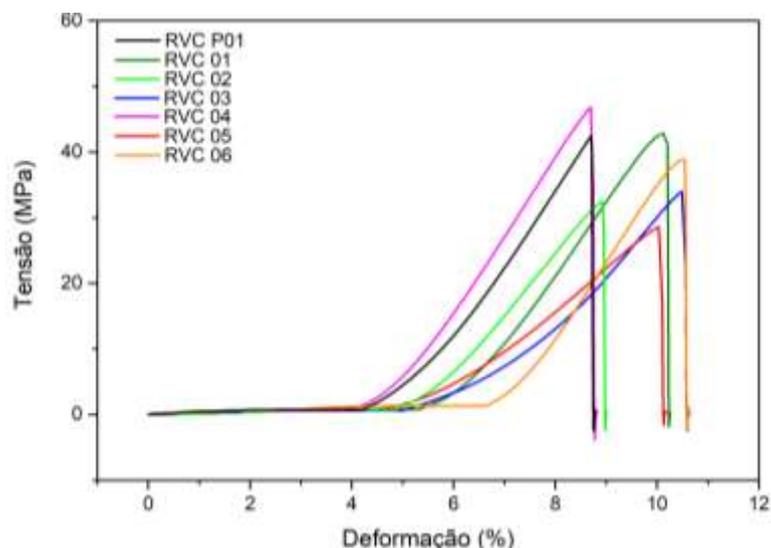


Figura 15. Comparação das tensões obtidas pelos percentuais de casca de arroz inteira e moída.

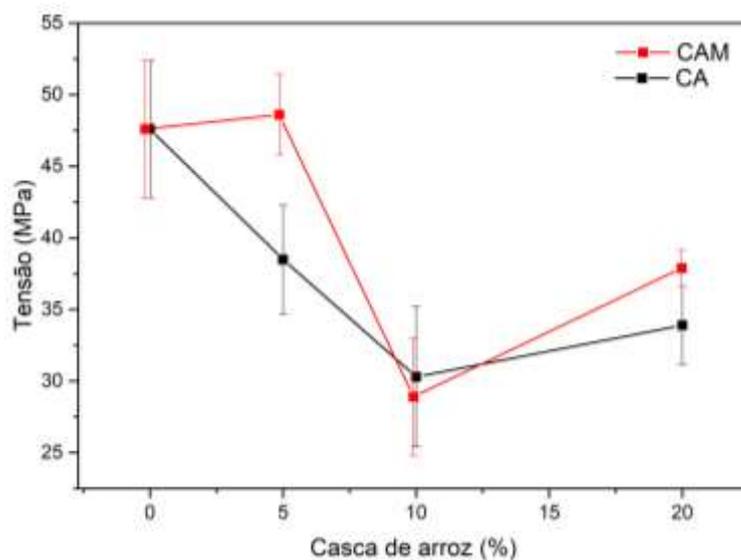


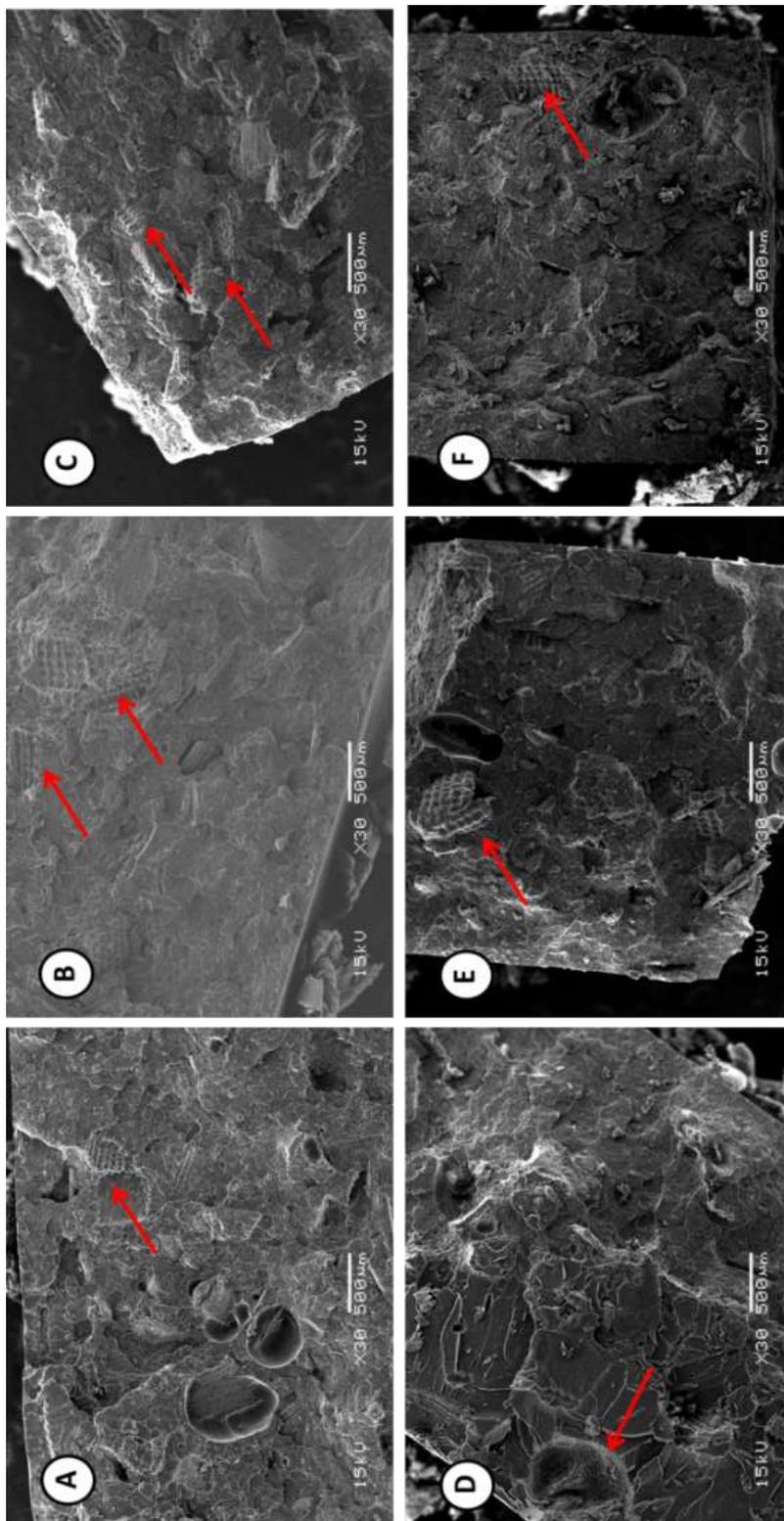
Tabela 8. Dados obtidos pelos ensaios de deformação na máquina de ensaios universal.

Amostra	Casca de arroz (%)	Alongamento a ruptura (%)	Tensão máxima (MPa)	Módulo elástico (MPa)
RVC P01	-	11,8	47,6 ± 4,8	960,0 ± 22,3
RVC 01	5	11,6	38,5 ± 3,8	832,9 ± 65,9
RVC 02	10	10,4	30,3 ± 4,9	841,0 ± 61,35
RVC 03	20	11,9	33,9 ± 2,7	902,1 ± 86,8
RVC 04	5	11,7	48,6 ± 2,8	948,9 ± 26,5
RVC 05	10	10,7	28,9 ± 4,1	812,8 ± 157,9
RVC 06	20	12,7	37,9 ± 1,3	975,4 ± 6,0

5.3 MORFOLOGIA

A morfologia dos compósitos foi avaliada por meio de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as quais são mostradas na Figura 16. As imagens foram realizadas em paralelo ao ponto de fratura dos corpos de prova. É possível observar as estruturas fibrosas da casca de arroz, as quais estão destacadas pelas setas em vermelho nas imagens. Nas imagens D, E e F, ainda é possível observar essas estruturas pelo fato de, embora terem sido moídas, haver algumas partículas maiores, vistas até mesmo sem o auxílio de um microscópio.

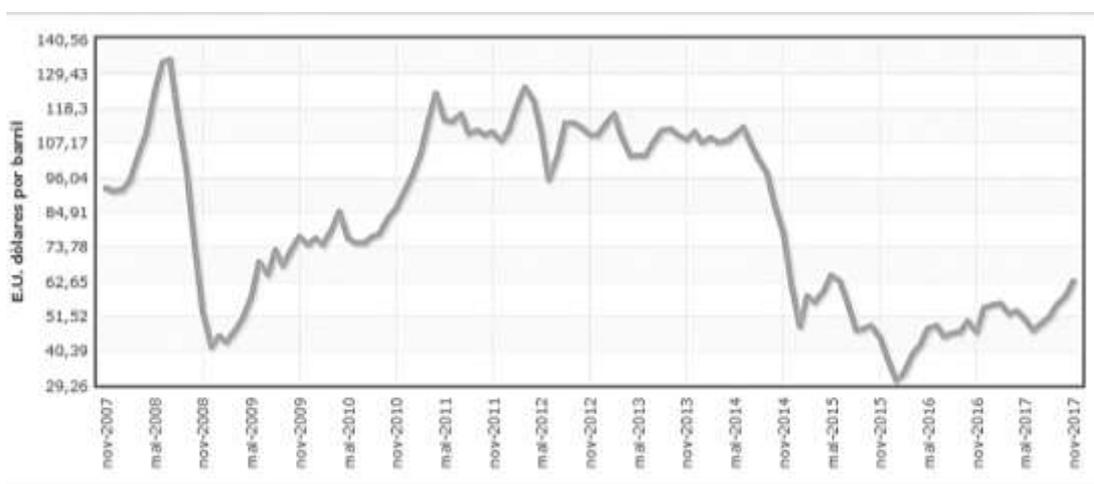
Figura 16. Microscopias dos compósitos com 30x e 15Kv, sendo A) RVC01; B) RVC02; C) RVC03; D) RVC04; E) RVC05; e F) RVC06.



6. AVALIAÇÃO DE CUSTOS E PATENTES

Segundo a Adiplast, o custo da produção (matéria-prima e energia) de 1 kg de ABS é proporcional a 2 kg de petróleo.²⁷ Nos últimos anos, o preço do barril de petróleo tem variado bastante (Fig. 17), tendo uma grande queda no valor no meio do ano de 2014. Essa queda se deve a uma redução do consumo na Europa associada a uma superprodução.²⁸

Figura 17. Variação do custo do barril de petróleo nos últimos 5 anos.



Fonte: INDEX MUNDI (2017).²⁹

Um barril é considerado igual a 42 galões, que possuem cerca de 3,7 L — ou seja, 155 L de petróleo. Na literatura, encontram-se valores de densidade para o petróleo cru na faixa de 0,7 a 0,95 g/mL. Para esses cálculos, foi considerado como 0,82 g/mL. Levando em conta que estamos próximos de fechar o ano com valores médios de US\$ 65,00 por barril, é possível considerar que o quilograma de petróleo está valendo US\$ 0,335, portanto, para produzirmos 1 kg de ABS, gastamos cerca de US\$ 0,67. Com o dólar cotado a R\$ 3,31³⁰, o quilograma de petróleo vale R\$ 1,11. Dessa forma, seriam necessários cerca de R\$ 2,22 para produzir 1 kg de ABS. Entretanto, esse valor não considera alguns fatores, como os custos fixos das empresas produtoras, bem como suas margens de lucro. Para enriquecer esta discussão, foram feitas cotações junto a produtores e distribuidores de ABS no Brasil.

As cotações foram feitas para o ABS em pellets, sendo eles vendidos em sacas de 25 kg e *bags* de 1 tonelada. Com essas cotações em mãos, foram calculados valores médios para melhor discussão. Os valores médios obtidos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Cotações do ABS.

Embalagem	Preço médio	Preço/kg
25 kg	R\$ 200,23	R\$ 8,01
1 ton	R\$ 7852,17	R\$ 7,85

Analisando os valores cotados, podemos considerar que o custo médio do quilograma do ABS é de R\$ 7,93. Considerei esse valor devido à produção ser simples e aplicável a empresas de pequeno porte, as quais muitas vezes não conseguem comportar ou por falta de espaço físico para grandes quantidades de estoque de matéria-prima ou por uma questão de capital de giro.

Considerando somente o material utilizado, bem como a energia utilizada, teríamos uma redução de 5 a 20% no custo de produção do compósito em relação ao ABS puro, como pode ser visto na Tabela 10.

Tabela 10. Relação do custo para produção de 1 quilograma de cada compósito.

Casca de Arroz	Valor de ABS utilizado para produzir 1 kg
20%	R\$ 1,78
10%	R\$ 2,00
5%	R\$ 2,11

Considerando que a diferença entre o custo de materiais e energia com o valor cotado, aqui denominada margem de contribuição, segue inalterada com a adição da casca de arroz, o total é igual a R\$ 5,71. Com isso decidido, foi calculado o percentual de redução no custo do material com os diferentes compósitos, como apresentado na Tabela 11.

Tabela 11. Relação da redução do custo final dos compósitos ABS/CA.

Casca de Arroz	Valor de ABS utilizado	Margem de contribuição	Valor final	Diferença para ABS puro
20%	R\$ 1,78	R\$ 5,71	R\$ 7,49	5,6 %
10%	R\$ 2,00	R\$ 5,71	R\$ 7,71	2,8 %
5%	R\$ 2,11	R\$5,71	R\$ 7,82	1,4 %

Um ponto que torna a discussão de custos bastante difícil é o valor da casca de arroz. Isso se deve ao fato de ela ser tratada como um resíduo sólido de empresas de beneficiamento de arroz. Algumas empresas de beneficiamento disponibilizariam esse material sem custo para apresentar aos órgãos de gestão ambiental uma destinação correta de seu resíduo sem ter a necessidade de pagar a empresas terceirizadas que fazem esse tipo de serviço (realocação para aterros e afins). Entretanto, outras empresas aproveitariam para gerar recursos com esse material, que receberá valor agregado, sendo vendido para as empresas interessadas em trabalhar com a casca.

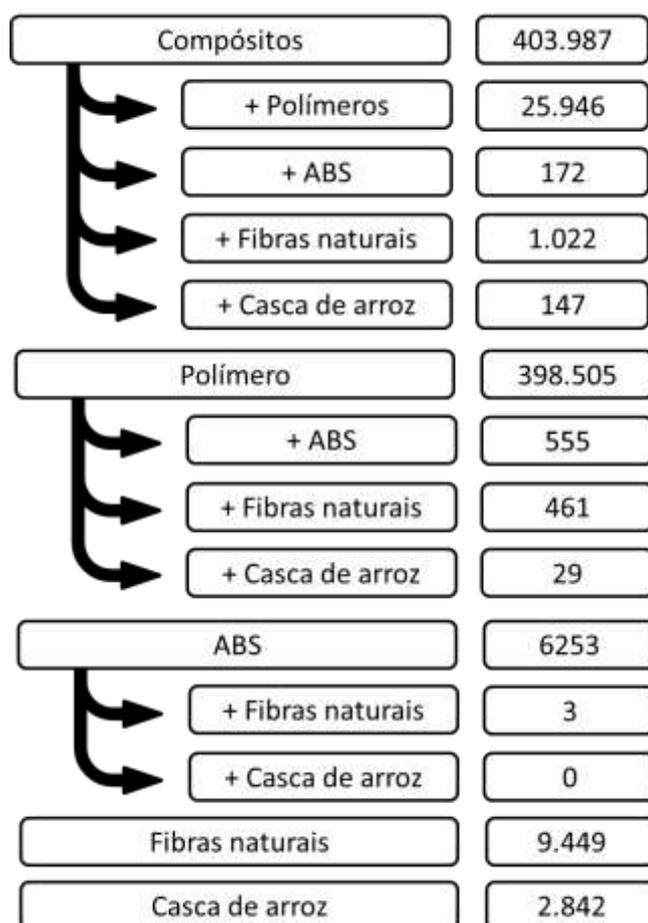
6.1 SITUAÇÃO ATUAL: PATENTES

Para a discussão do cenário atual, foi realizado um estudo de patentes depositadas, e o banco de dados utilizado foi o *Derwent Innovation Index*, vinculado ao *Web of Science* e gerenciado pela *Clarivate Analytics*. Todas as pesquisas foram realizadas no dia 04 de janeiro de 2018.

As pesquisas foram realizadas utilizando palavras-chave que são apresentadas na Figura 18, sendo especificada a busca destas no título das patentes. Para o desenvolvimento dessa busca, foi seguido o Fluxograma representado na Figura 18, onde, por exemplo, foi pesquisado o termo “ABS”, que resultou em 6.253 patentes e, ao adicionar o termo “fibras naturais”, resultou em 3 patentes. Os termos foram pesquisados em inglês a fim de se obter um maior número de resultados.

A casca de arroz se mostrou presente em trabalhos utilizando-a como carga em compósitos de cimento, cerâmica e alguns polímeros termoplásticos, como o polipropileno (PP) e o polietileno (PE). Como pode ser observado neste levantamento, compósitos de ABS com casca de arroz são considerados uma novidade, não tendo nenhuma patente depositada com esses parâmetros. Outra área que apresentou poucos resultados foi a de ABS com fibras naturais.

Figura 18. Fluxograma das pesquisas realizadas.



7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das informações obtidas, é possível afirmar que o compósito de interesse foi obtido com sucesso, sendo comprovado pela análise de MEV a presença da casca de arroz na matriz polimérica. Com base nas informações apresentadas, conclui-se que a adição da casca de arroz não modificou de maneira considerável as temperaturas de transição vítrea e as de degradação em comparação com o polímero de ABS puro. Com isso, as temperaturas habituais de processamento do ABS poderiam ser mantidas.

Quanto aos ensaios mecânicos, foi constatado que os percentuais de ruptura se mantiveram semelhantes aos do polímero puro. Essas informações corroboram a ideia anteriormente proposta de redução de custos mantendo as características do ABS. Além disso, a dureza do compósito obtido mostrou-se maior do que a apresentada pelo ABS puro. Com base no que foi apresentado, é possível afirmar que compósitos feitos de ABS com cargas de reforço de casca de arroz são materiais promissores para futuros estudos, bem como aplicações industriais. Associada a isso está a possibilidade de pesquisa de compósitos de ABS com outras fibras naturais.

Por fim, a inovação do presente trabalho fica comprovada pelo estudo de patentes, em que não foi encontrada nenhuma patente depositada referente à mistura de ABS com casca de arroz.

REFERÊNCIAS

1. FREIRE, E; MONTEIRO, E. E. C; CYRINO, J. C. R. Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro. **Polímeros**, p. 25-32, 1994.
2. CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 7th ed. 2002
3. SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson, 2008.
4. CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros**. Ed. ARTLIBER, 2006.
5. CARVALHO NETO, A. G. V. et al. Preparação e caracterização de compósitos de polietileno pós-consumo reforçados com fibras do bagaço de cana. In: **Congresso Brasileiro de Polímeros**, 10., 2009, Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/1123.pdf>>. Acesso em: 02/01/2018 às 3h.
6. NWANONENYI. Analysis of Mechanical Properties of Low Density Polyethylene/Rice-Husk Composite using Micro Mathematical Model Equations. **Isr Journal Of Engineering**, [s.l.], v. 02, n. 03, p.399-407, mar. 2012.
7. WIEBECK; HARADA, 2005, **Plásticos de engenharia: Tecnologias e aplicações**. São Paulo, Artliber, 2005.
8. CARVALHO, C. Reciclagem Primária de ABS: Propriedades Mecânicas, Térmicas e Reológicas. 180 f. **Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado de Santa Catarina**. UDESC. 2009.
9. RODA, D. T. Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS). 2015. Disponível em: <http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/abs.asp> Acesso em 27/12/2015 às 13h.
10. DAWSON, R. B.; LANDRY, S. D. Recyclability of Flame Retardant HIPS, PC/ABS, and PPO/HIPS used in Electrical and Electronic Equipment. **Proceedings of the International Symposium on Electronics and the Environment**, 2005.
11. ZHENG, K.; CHEN, L; LI, Y; CUI, P. Preparation and thermal properties of silica-graft acrylonitrile-butadiene- styrene nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, 44: 1077–1082, 2004.
12. HAGHTALAB, A; RAHIMI, S. Study of viscoelastic properties of nanocomposites of SiO₂–acrylonitrile–butadiene–styrene. **Jornal of Applied. Polymer. Science.**, 127: 4318–4327, 2013

13. CREWS, K. et al. Influence of Cellulose on the Mechanical and Thermal Stability of ABS Plastic Composites. *International Journal Of Polymer Science*, [s.l.], Hindawi Limited, v. 2016, p.1-10, 2016.
14. ASKELAND, Donald R., **Ciência e Engenharia dos Materiais**, Cengage Learning, 2008.
15. MOHAMMED, L. et al. A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and Its Applications. *International Journal Of Polymer Science*, [s.l.], v. 2015, p.1-15, 2015.
16. GRYCZAK, M. Compósito sustentável casca de arroz/resina de óleo de mamona de baixa densidade. 2016. 102 f. **Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, Universidade do Extremo Sul Catarinense**, Criciúma, 2016.
17. LORENZETT, D. B; NEUHAUS, M.; SCHWAB, N. T. Gestão de resíduos e a indústria de beneficiamento de arroz. **Revista Gestão Industrial**, [s.l.], Universidade Tecnológica Federal do Parana (UTFPR) v. 8, n. 1, p.219-232, 9 maio 2012.
18. FONSECA, M. R. G. Isolantes térmicos a partir de cinza de casca de arroz: obtenção, caracterização de propriedades e sua relação com a microestrutura. 1999. **Tese (Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 1999.
19. WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência rural**, v. 38, n. 4, p. 1184-1192, 2008.
20. ZUQUINAL, R. Utilização da casca de arroz na produção de energia para uma indústria de beneficiamento de arroz sul catarinense. 32 f. **Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Engenharia de Energia, Universidade Federal de Santa Catarina**, Araranguá, 2016.
21. AKINDAPO, et. al. Comparative Assessment of Mechanical Properties of Groundnut Shell and Rice Husk Reinforced Epoxy Composites, 2017. **American Journal of Mechanical Engineering**, Vol. 5, no. 3, p. 76-86.
22. SANTOS, C. H. C. Uso de cinza de casca de arroz na agricultura. 2011. 49 f. **Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Curso de Faculdade de Ciências Econômicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Santo Antônio da Patrulha, 2011.
23. DAFICO, D. A. Estudo da dosagem do concreto de alto desempenho utilizando pozolanas provenientes da casca de arroz. 2001. 191 p. **Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 2001.
24. JULIANO B. O 1984. Rice starch: production, properties, and uses. In RL Whistler, J.N. BeMiller, & E.F. Paschal, eds **Starch:chemistry and Thecnology**, 2ª ed, p 507-528.

25. WANG, Jiaqing et al. Phosphorus-doped porous carbon derived from rice husk as anode for lithium ion batteries. **Royal Society of Chemistry Advances**, [s.l.], v. 5, n. 68, p.55136-55142, 2015.
26. PREMALAR, H. G.; ISMAIL, H.; BAHARIN, A. Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites. **Polymer Testing**, [s.l.], v. 21, n. 7, p.833-839, 2002.
27. ADIPLAST Ltda (São Paulo). Conheça mais: Acrilonitrila butadieno estireno (ABS). Disponível em: <http://www.adiplast.ind.br/news_abs.php>. Acesso em: 30 dez. 2017.
28. G1 (São Paulo). Entenda a queda do preço do petróleo e seus efeitos. 2015. Disponível em: <<http://glo.bo/1CvklyS>>. Acesso em: 30 dez. 2017.
29. INDEX MUNDI. Petróleo bruto Brent Preço Diário. 2017. Disponível em:<<https://www.indexmundi.com/pt/preços-de-mercado/?mercadoria=petróleo-bruto-brent&meses=120>>. Acesso em: 30 dez. 2017.
30. UOL ECONOMIA (2017). Cotação do dólar diária. Disponível em: <<https://economia.uol.com.br/cotacoes/cambio/dolar-comercial-estados-unidos/>>. Acesso em: 30 dez. 2017.