

## Caracterização de compósitos obtidos a partir de polímero biodegradável e casca de arroz utilizando duas técnicas de processamento

### Characterization of composites made from biodegradable polymer and rice husk using two processing techniques

Joyce Batista Azevedo<sup>1</sup>, Josiane Dantas Viana<sup>1</sup>,  
Laura Hecker de Carvalho<sup>2</sup>, Eduardo Luis Canedo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC Av. Orlando Gomes, 1845 – Piatã CEP: 41650-010, Salvador, BA  
e-mail: joyce.azevedo@fieb.org.br ; josiane.dantas@fieb.org.br

<sup>2</sup> Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UAEMA/CCT/UFCG, Rua Aprígio Veloso, 882, CEP: 58429-140, Campina Grande, PB. e-mail: laurahecker@ufcg.edu.br; ecanedo2004@yahoo.com

---

#### RESUMO

A adição de fibras naturais a uma matriz de polímero biodegradável tem sido uma alternativa para obter compósitos com melhores propriedades térmicas e mecânicas. Tendo em vista que as propriedades dos compósitos possam ser influenciadas pelas condições de processamento, tipo e concentração da fase dispersa, este trabalho teve como objetivo obter compósitos a partir de uma blenda comercial constituída de Poli (butileno adipato co-tereftalato) – PBAT/ Amido (EB), de caráter biodegradável, e casca de arroz (CA). Inicialmente foram preparados compósitos com PBAT/Amido contendo 10,20 e 30% de (CA) utilizando extrusora de dupla rosca e misturador interno. Posteriormente, foram determinadas propriedades mecânicas e térmicas dos sistemas obtidos. Os resultados das propriedades mecânicas mostraram que o módulo elástico dos compósitos foi afetado pelo tipo de processamento empregado, os compósitos obtidos em extrusora apresentam maior módulo que os compósitos obtidos no misturador: 92% maior em compósitos com 10% de carga, e 38% maior em compósitos com 30% de carga. A resistência ao impacto diminuiu significativamente e a resistência a tração aumentou moderadamente com o teor de casca de arroz, independente do tipo de processamento utilizado. A resistência ao impacto de compósitos com 30% de carga é aproximadamente 33% da resistência ao impacto da blenda pura. Já na resistência a tração, observou-se um aumento de 25% nos compósitos com 30% de carga. Análises de MEV indicam que as partículas de carga foram adequadamente molhadas pela matriz e que a adesão carga/matriz é boa. A avaliação dos resultados obtidos com as análises de DSC indicou que a adição de CA nos compósitos extrusados altera a temperatura de cristalização, variando de 75°C da amostra pura, para 101°C para as amostras com casca de arroz, resultado atribuível ao efeito nucleante causado pela maior dispersão da carga neste tipo de processamento.

**Palavras-chave:** Compósitos, biodegradação, PBAT-amido, casca de arroz, processamento.

---

#### ABSTRACT

The addition of natural fiber to a biodegradable polymer matrix has been an alternative for composites having enhanced thermal and mechanical properties. Considering that the properties of the composite can be influenced by the processing conditions, type and concentration of the dispersed phase, this study aimed to obtain composites from a commercial blend made of Poly (butylene adipate co-terephthalate) - PBAT / Starch (EB), of biodegradable character, and rice husk (CA). Initially composites were prepared PBAT / starch containing 10, 20 and 30% (CA) using a dual extruder and internal mixer screw. Subsequently, there were certain mechanical and thermal properties of the systems obtained. The results of mechanical properties showed that the elastic modulus of the composite was affected by the type of employee processing the composites obtained in the extruder have a higher modulus than the composite obtained in the mixer: 92% higher in composites with

10% load and 38% higher in composites with 30% filler. The impact resistance decreased significantly and the tensile strength increased moderately with rice husk content, regardless of the type of processing used. The impact resistance of composites with 30% load is approximately 33% the impact resistance of the pure blend. In the tensile strength, there was a 25% increase in the composite with 30% filler. SEM analyzes indicated that the filler particles were adequately wetted by the matrix and the adhesion load / matrix was good. The evaluation of the results obtained with the DSC analysis indicated that the addition of CA in the extruded composite alter the crystallization temperature ranging from 75 ° C pure sample to 101°C for samples with rice husk, as a result attributable to the nucleating effect caused by the greater this type of load dispersion processing.

**Keywords:** Composite, biodegradation, PBAT-Starch, rice husk, processing.

## 1. INTRODUÇÃO

Os compósitos têm se mostrado como uma das alternativas para o uso de polímeros biodegradáveis, já que existe a possibilidade de melhorar as propriedades físicas e mecânicas de produtos obtidos com estes polímeros a partir da incorporação de um reforço em uma matriz homogênea [1]. O uso de matrizes poliméricas biodegradáveis surgiu como uma forma de substituição dos compósitos poliméricos tradicionais e busca a redução do impacto ambiental causado pelo descarte rápido de produtos que são usualmente produzidos com estes materiais. Os compósitos podem ser produzidos a partir de fibras naturais com polímeros com ou sem características biodegradáveis. No entanto, os compósitos que combinam fibras naturais e polímeros biodegradáveis apresentam melhores características do ponto de vista ambiental por serem degradáveis e sustentáveis [2].

Os compósitos que utilizam polímeros biodegradáveis e fibras naturais são chamados na bibliografia muitas vezes de “compósitos verdes”, têm sido utilizados com eficácia em muitas aplicações. No entanto, verifica-se que um dos principais obstáculos para a comercialização destes materiais é o alto custo da resina biodegradável utilizada no compósito como matriz [3].

Durante o processo de degradação, os compósitos obtidos com polímeros biodegradáveis e fibras naturais apresentam completa degradação no solo ou na compostagem. Nesta etapa não ocorre emissão de componentes tóxicos ou qualquer outro componente que seja nocivo ao meio ambiente. Diante disso, estes compósitos têm recebido uma grande atenção, visando o desenvolvimento de materiais que conservem a propriedade de biodegradação e apresentem melhores propriedades mecânicas [4].

Dentre os polímeros biodegradáveis que podem ser utilizados para obtenção de compósitos, os poliésteres representam uma ampla família. Estes materiais estão no mercado desde 1973, quando a Poli (caprolactona) – PCL foi apresentada como um material polimérico que possuía sua degradação acelerada em ambientes bioativos como o solo. Desde então, vários outros poliésteres com características biodegradáveis estão em desenvolvimento [5]. Entre os polímeros biodegradáveis comercialmente disponíveis pode-se citar a blenda de co-poliéster alifático aromático Poli (butileno adipato co-tereftalato) - PBAT e amido de milho modificado com plastificante comercialmente conhecida como Ecobras. Este produto foi lançado comercialmente em 2007 pela BASF e sua concepção se deve principalmente à capacidade de mistura observada no PBAT, bem como à melhora na processabilidade e na biodegradabilidade deste polímero na forma de blenda quando misturado com amido [6]. O Ecobras possui um total de 50% de matéria prima de fonte renovável na sua composição, o que ajuda a balancear o ciclo de carbono equilibrando o tempo de produção da resina com o tempo de consumo do produto obtido a partir dela [7]. Este polímero pode ser processado em equipamentos tradicionais de transformação de plástico, como injeção e extrusão, podendo ainda ser aditivado com pigmentos e agentes anti-derrapante, anti-chama e anti-bloqueio [8]. Dentre as principais aplicações deste polímero estão a fabricação de filmes para embalagens (embalagens flexíveis, fraldas, sacolas promocionais, filmes agrícolas) e tubetes para reflorestamentos [9].

Para a obtenção dos compósitos avaliados neste trabalho utilizou-se como fase dispersa a casca de arroz.

A casca de arroz tem apresentado enorme potencial tecnológico, além de atender as novas políticas ambientais e estarem abundantemente disponíveis. É gerada durante o processo de beneficiamento do arroz, o qual é o principal alimento de muitas nações como Índia, Japão e Brasil. A casca de arroz é um revestimento ou capa protetora formada durante o crescimento dos grãos de arroz. Removidas durante o refino do arroz, estas cascas possuem baixo valor comercial, pois possuem um elevado teor de sílica e ainda não possuem valor nutritivo, não sendo possível a sua utilização como alimentação humana ou animal [10]. Possui características de uma fibra dura e de natureza abrasiva, o que a torna resistente ao desgaste e, quando a degradação ocorre, acaba contribuindo para a geração de solo arenoso e de pouca produtividade [11]. É essencialmente um material lignocelulósico, embora possua concentrações menores de lignina e hemicelulose, quando com-

paradas com a concentração presente na farinha de madeira. Possui um valor em torno de 15% de sílica na sua composição o que pode proporcionar a obtenção de compósitos com melhores propriedades mecânicas e térmicas quando comparados a compósitos obtidos com farinha de madeira. Estes materiais, no entanto, devem apresentar menores propriedades de impacto devido à rigidez da fibra [12]. A morfologia da casca de arroz foi estudada por vários autores [13-17]. As análises mostram que a casca apresenta uma estrutura fibrosa com uma combinação de sílica e material orgânico em uma composição não uniforme. A sílica é observada em todas as partes da casca de arroz, no entanto existe uma maior concentração na epiderme externa.

Muito dos trabalhos encontrados na literatura utilizam a blenda de PBAT com o amido em escala laboratorial. Na forma de compósitos, com fibras naturais, os estudos utilizando blenda de PBAT/Amido comercial são ainda mais restritos. Alguns estudos [6; 18- 20] mostram o desempenho mecânico e de biodegradação de compósitos obtidos a partir de PBAT/Amido mais fibras naturais. De maneira geral, fibras como sisal, farinha de madeira e fibra de celulose, influenciaram positivamente nas propriedades mecânicas dos sistemas, verifica-se uma boa adesão entre as fases com estes tipos de fibras. Quanto a biodegradabilidade, percebe-se que compósitos que utilizaram casca de mandioca, fibra de coco, farinha de madeira apresentaram boa taxa de biodegradação, sendo que o aumento da concentração destas cargas resultou em menores taxas.

Em se tratando de uma mistura heterogênea como os compósitos, a compreensão do significado dos parâmetros que relacionam material, processamento e o produto final são fatores primordiais para o sucesso na sua obtenção com boas propriedades, principalmente com fibras naturais e matriz termoplástica. Ao se trabalhar com uma matriz polimérica e com uma fibra natural como fase dispersa, devem-se considerar vários fatores, como degradação térmica, temperatura do processo, velocidade da rosca e composição da mistura. O tipo de processo que venha a ser utilizado na obtenção destes materiais deve atender aos critérios de desempenho do produto, custo e facilidade de fabricação [21].

Com base nas informações acima, o presente trabalho avaliou o efeito da concentração da carga e do tipo de processamento nas propriedades de compósitos obtidos a partir da mistura da blenda PBAT/amido com casca de arroz. Diferentes misturas foram preparadas em misturador interno e extrusora de rosca dupla. Ao final, os compósitos foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas e térmicas.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Utilizou-se como matriz polimérica o Ecobras RD 704, uma blenda com 48% de PBAT e 52% de amido em massa, fornecida pela BASF e Corn Products, respectivamente. Como fase dispersa foi utilizada casca de arroz micronizada fornecida pela Cerealista Polisul com partículas variando de tamanho entre 275 e 512,5  $\mu\text{m}$ .

### 2.2 Métodos

#### Preparação dos compósitos

Foram utilizados dois tipos de processamento para obtenção de compósitos com 10, 20 e 30% de casca de arroz. Devido a suas características higroscópicas, os insumos foram secos antes do processamento. A casca de arroz foi seca a 100°C durante 4 horas e o PBAT/amido a 80°C por 2 horas, ambos em estufa. Após secagem, os materiais foram pré-misturados por tamboreamento antes de serem alimentados no misturador interno e extrusora.

Utilizou-se um misturador interno Haake Rheomix 3000 com rotores de alta intensidade (tipo “roller”) a 60 rpm por 10 minutos. A parede da câmara de processamento foi mantida a 170°C, e a massa total das bateladas foi 250 g em todos os casos. A câmara de processamento do Rheomix 3000 com rotores “roller” possuía um volume livre de 310  $\text{cm}^3$ . Considerando as concentrações e a densidade dos insumos (casca de arroz 1,5  $\text{g}/\text{cm}^3$ ; PBAT/amido 1,32  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) o fator de enchimento pode ser estimado em 60%. Durante a mistura dos compósitos foram coletados dados referentes ao torque e a temperatura no interior da câmara de processamento para avaliação. Após mistura o material foi triturado em um moinho de facas e seco a 60°C por 4 horas para preparação dos corpos de prova.

As misturas também foram processadas em extrusora dupla rosca corrotacional modular, marca NZ, modelo SJ-20, com diâmetro de 22 mm, L/D = 38 e fator de forma 1,48. Utilizou-se uma vazão de alimentação de 4,5 kg/h, uma velocidade de rosca de 160 rpm e um perfil de temperatura com Zona 1 = 140°C, Zonas 2 a 4 = 170°C, Zonas 5 e 6 = 180°C e Zona 7 (cabecote) = 170°C. O perfil de rosca utilizado neste trabalho possui duas seções de mistura intensiva formadas por blocos de malaxagem.

Assim como nas misturas realizadas no misturador interno, depois do processamento o material foi

seco a 60°C por 4 horas para preparação dos corpos de prova.

### **Injeção dos corpos de prova**

Os corpos de prova foram moldados por injeção, segundo as normas ISO 527 para ensaio de tração, ISO 178 para flexão e ISO 180 para ensaio de impacto. Para esta etapa utilizou-se uma injetora com capacidade de 100 toneladas de força de fechamento, marca ROMI, modelo Primax. As condições de injeção foram: pressão de injeção de 350 bar, velocidade de injeção de 100 cm<sup>3</sup>/s, tempo de resfriamento de 35 segundos, perfil de temperatura do canhão de 160 / 150 / 155 e 150°C no bico de injeção e temperatura no molde de aproximadamente 25°C.

## **3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

### **3.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA**

#### **Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

Os ensaios de DSC foram realizados em um equipamento TA Instruments DSC Q20 e cadinho de alumínio sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Os testes foram realizados com amostras de 5 a 8 mg, em três estágios: aquecimento de 20°C a 180°C, resfriamento até 20°C e reaquecimento até 180°C. A taxa de aquecimento/resfriamento foi mantida em 10°C/min.

#### **Termogravimetria (TG)**

Para avaliação da estabilidade térmica dos compósitos foram realizadas análises termogravimétricas. O ensaio foi realizado em um equipamento TA Instruments TGA Q50, com uma razão de aquecimento de 20°C/min, atmosfera de nitrogênio com vazão do gás de 100 mL/min. Foi utilizado cadinho de platina e 30 mg de material para cada análise. A faixa de temperatura do ensaio foi de 25-1000°C.

### **3.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA**

#### **Ensaio de resistência à tração**

Os compósitos obtidos foram caracterizados mecanicamente sob tração a fim de observar a influência da casca de arroz na resistência à tração segundo a norma ISO 527. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente, em máquina universal de ensaios Emic Modelo DL 2000, com velocidade de deslocamento da garra de 5 mm/min.

#### **Ensaio de resistência à flexão**

Para avaliação do módulo elástico, os compósitos foram submetidos a ensaio de flexão. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente seguindo norma ISO 178. Utilizou-se uma máquina Instron modelo 3367, utilizando-se célula de carga de 5kN com velocidade de deslocamento das garras de 2mm/min e distância entre os apoios de 64mm.

#### **Ensaio de resistência ao impacto**

O ensaio de impacto foi realizado seguindo a norma ISO 180, numa máquina Instron, modelo CEAST 9050, com martelo de 2,7 J e configuração IZOD. Os corpos de prova foram entalhados (45° e 2,5mm de profundidade) antes de serem submetidos ao teste.

Para cada ensaio foram ensaiados 5 corpos de prova de cada composição.

### **3.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA**

A morfologia da superfície de fratura dos compósitos (recobertos com ouro) foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura. Utilizou-se um equipamento marca Shimadzu, modelo SSX-550.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

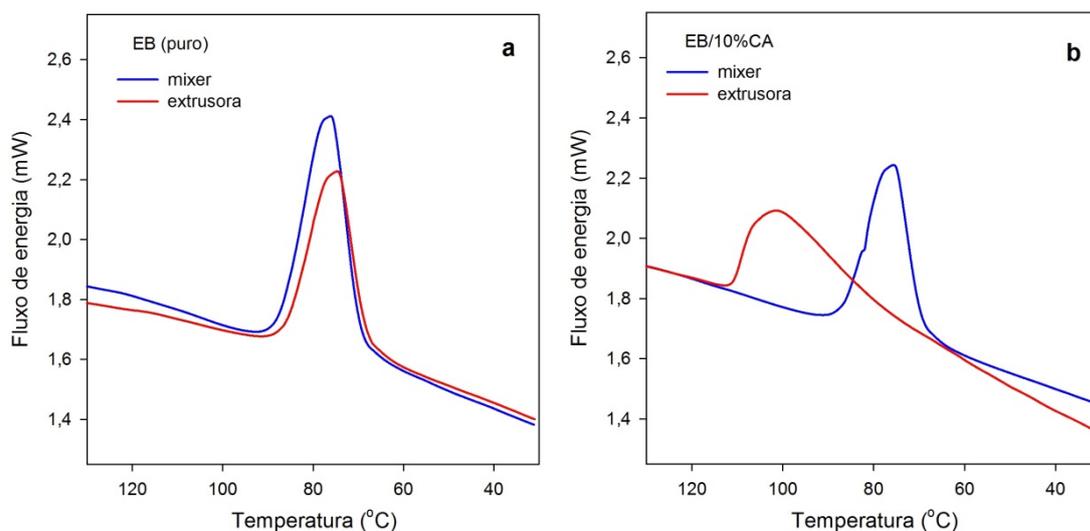
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

#### Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os resultados obtidos através de DSC mostram um evento de fusão durante o primeiro e segundo aquecimento e um pico exotérmico correspondente à cristalização durante o resfriamento.

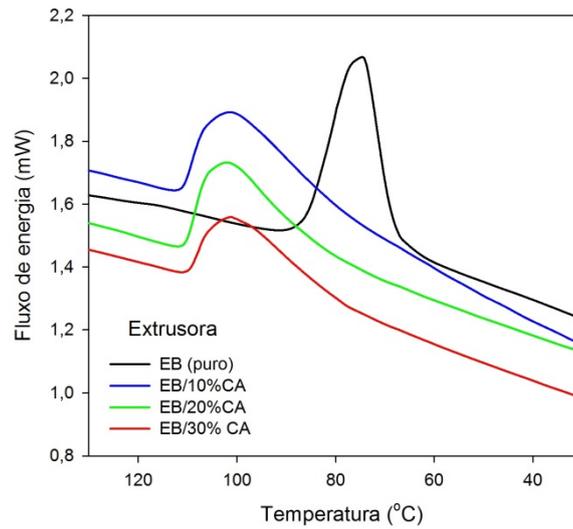
Não foram evidenciadas mudanças significativas na fusão para as amostras puras e com casca de arroz com a mudança do tipo de processamento.

Verifica-se que a cristalização ocorre no intervalo de 130°C a 40°C (Figura 1). Para as amostras de EB puro (Figura 1a) a cristalização não foi significativamente afetada pelo processamento. Para as amostras com 10% de CA (Figura 1b) foi possível verificar uma variação no pico de cristalização entre os processamentos.

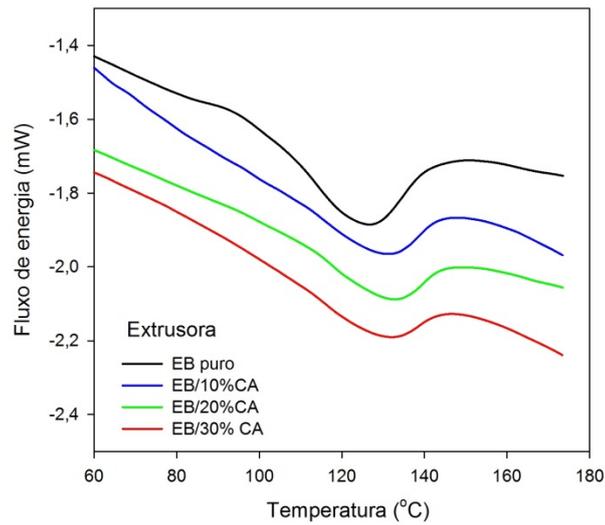


**Figura 1:** DSC temperatura durante o resfriamento para: a) EB puro e b) EB/10%CA processados em misturador interno e extrusora.

Analisando este evento para as amostras processadas na extrusora (Figura 2) observa-se um aumento na temperatura de cristalização que varia de 75°C (EB puro) para 101°C (EB/10%CA). Quanto à estrutura do pico, verifica-se um pico simétrico para a blenda e assimétrico para os compósitos. Comparando os picos correspondentes para as composições com 10%, 20% e 30% de casca de arroz, observa-se que o aumento no teor de carga não afeta significativamente o evento de cristalização a partir do fundido, seja na temperatura de cristalização ou na estrutura do pico. O mesmo comportamento, em menor intensidade, foi observado para a fusão (Figura 3), onde o EB puro apresentou uma temperatura de fusão de 130°C e as demais formulações de 125°C.



**Figura 2:** DSC do polímero e dos compósitos processados na extrusora evidenciando o efeito do teor de carga na cristalização a partir do fundido.



**Figura 3:** Efeito do teor de carga na segunda fusão para compósitos EB/CA processados na extrusora.

Os dados de DSC foram analisados utilizando o software INTEGRAL, desenvolvido na UFCG. Através deste programa foi possível analisar quantitativamente as curvas da matriz e dos compósitos possibilitando avaliar a influência do processamento e do teor de carga nos sistemas.

A cristalinidade relativa ( $x$ ) ou fração do polímero cristalizada em função do tempo ( $t$ ) é dada pela área entre a curva ( $J$ ) e uma linha de base virtual ( $J_0$ ), definida como a reta entre os pontos inicial e final:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (1)$$

onde:

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (2)$$

Onde  $J(t)$  é o fluxo de energia entre a amostra e a vizinhança (sinal do DSC),  $J_0(t)$  é a linha de base virtual durante o evento térmico em questão,  $E_0$  (área entre o pico  $J$  e a linha base  $J_0$ ) é a energia total liberada durante o evento exotérmico de cristalização, e  $t_1$  e  $t_2$  são os tempos inicial e final do evento.

Os tempos inicial e final de cada evento térmico são estimados através de uma linha de base virtual no início e fim de cada pico, endotérmico para fusão e exotérmico para cristalização. Na determinação realizada neste trabalho foram traçadas linhas de base reais antes e depois de cada pico. O ponto inicial foi escolhido como o menor tempo em que o sinal do DSC se afasta da linha de base anterior; o ponto final o menor tempo em que o sinal de DSC se confunde novamente com a linha de base posterior.

Para testes não isotérmicos a uma taxa de aquecimento  $\phi$  constante, a temperatura ( $T$ ) é uma função linear do tempo ( $t$ ):

$$T = T_0 \pm \phi(t - t_0) \tag{3}$$

Onde,  $\phi = |dT/dt|$  é a taxa de aquecimento ( $dT/dt > 0$ ) ou resfriamento ( $dT/dt < 0$ ), constante durante o processo de fusão ou cristalização, e  $T_0$  é a temperatura no tempo  $t_0$ . Gráficos em função do tempo ou da temperatura diferem somente por um fator de escala.

Pode-se definir também o tempo desde o início do evento como:

$$\tau = t - t_1 \tag{4}$$

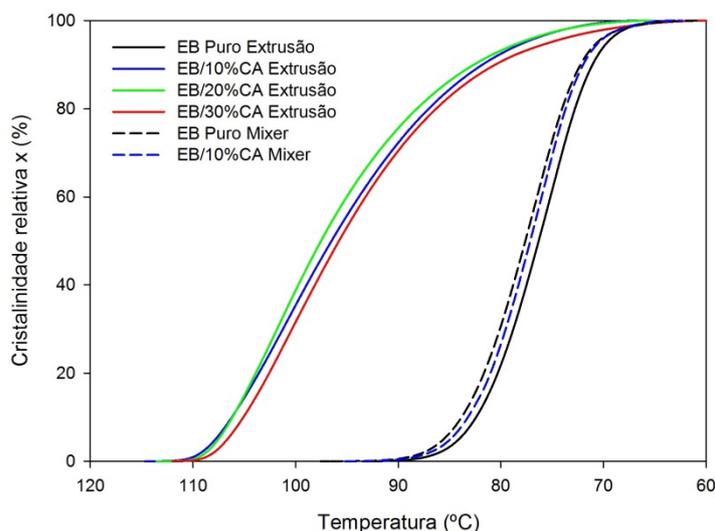
e  $x$  (cristalinidade relativa) pode ser expressa tanto em termos do tempo de início do evento  $\tau$  quanto em termos da temperatura  $T$ :

$$T = T_1 + \phi\tau \tag{5}$$

Onde,  $T_1$  é a temperatura no início do evento ( $\tau = 0$ ) e  $\phi = |dT/dt|$  é a taxa de aquecimento ou resfriamento (constante).

Os processos de mudança de fase podem ser caracterizados através de diversos parâmetros obtidos a partir das curvas de fluxo de energia ou fração convertida em função do tempo ou temperatura. Estas representações são igualmente válidas e são utilizadas para visualizar diferentes características do sistema em estudo. A representação em função da temperatura permite avaliar as temperaturas e intervalos de temperatura em que ocorre a fusão ou a cristalização. A representação em função do tempo permite avaliar os intervalos de tempo necessários para completar a fusão e cristalização, vinculados à cinética dos processos de mudança de fase [22].

A Figura 4 mostra as curvas de  $X_c(T)$ , ou seja, fração de material cristalizada, para as formulações estudadas. Para minimizar a incerteza associada com a determinação (visual) do ponto final do evento, utilizou-se como critério de fim de evento, a temperatura em quem 99% do polímero cristalizável encontra-se fundido.

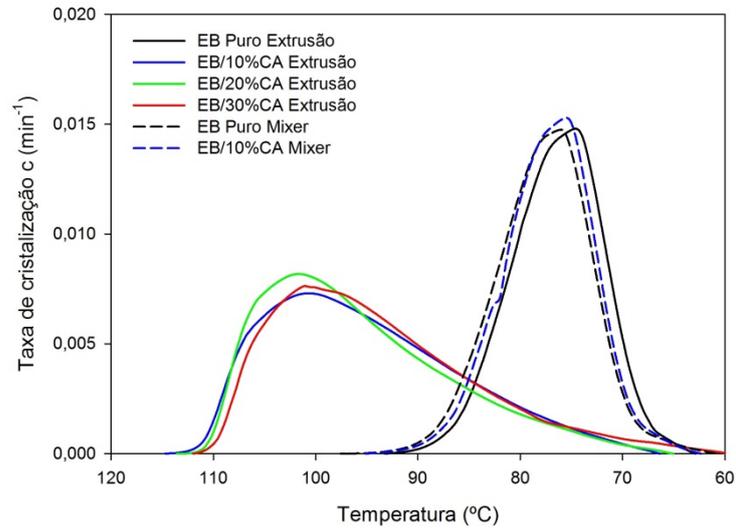


**Figura 4:** Fração cristalizada durante o resfriamento como função da temperatura para formulações de EB/CA.

Visando um detalhamento dos dados obtidos na cristalização das formulações, realizou-se a normalização dos picos de cristalização. O fluxo de energia normalizado é avaliado através da divisão da “altura” do pico  $|J - J_0|$  pela área total do mesmo. Diferenciando a Equação (11) e considerando  $J(t_1) = J_0(t_1)$ , tem-se:

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \tag{6}$$

Onde  $c$  é a taxa de cristalização. A Figura 5 mostra a taxa de cristalização em função do tempo para as amostras analisadas.



**Figura 5:** Taxa de cristalização em função do tempo para formulações de EB/CA.

Verifica-se que, nas formulações com casca de arroz processadas na extrusora, o processo de cristalização é iniciado em uma temperatura mais elevada do que nas demais formulações (Figura 4). No resfriamento, isto implica em uma cristalização antecipada (mais precoce ou mais cedo). No entanto, verificou-se que estas formulações apresentaram cristalização mais lenta, como observado na taxa de cristalinidade (Figura 5). As formulações preparadas no misturador e o EB puro apresentam uma taxa de cristalinidade maior.

A Tabela 1 sumarizam os resultados termodinâmicos e cinéticos da cristalização para as amostras avaliadas por DSC.

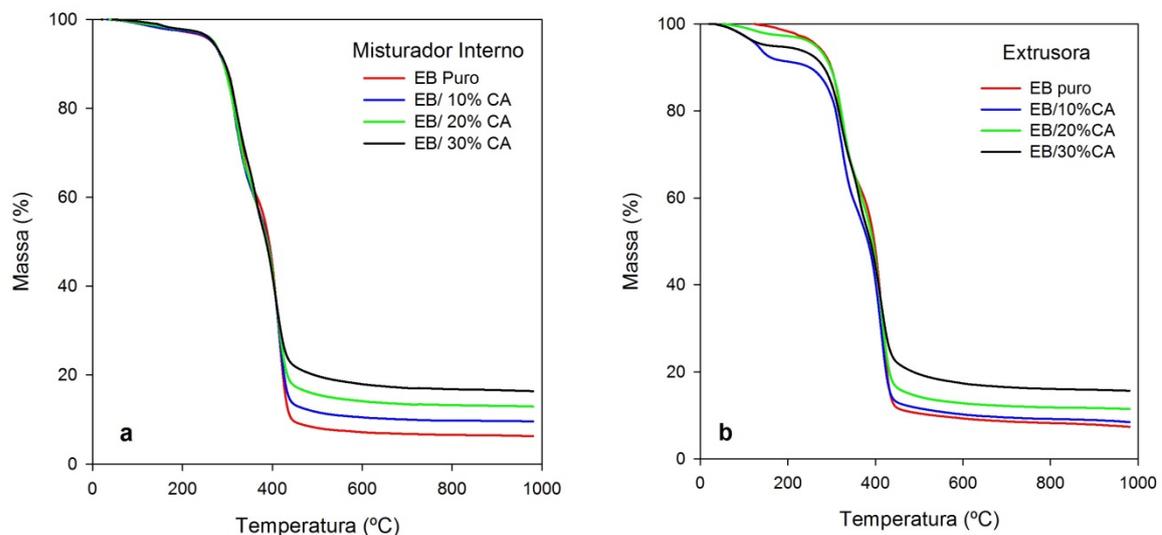
**Tabela 1:** Resultados DSC para amostras EB/CA.

Amostras	Intervalo de cristalização (°C)	Temperatura do pico de cristalização (°C)	Taxa máxima de cristalização (s <sup>-1</sup> )
Extrusora			
EB Puro	62,8 – 93,2	74,6	0,015
EB/ 10%CA	66,2 – 114,5	100,7	0,007
EB/ 20%CA	65,1 – 113,5	101,6	0,008
EB/ 30%CA	59,5 – 111,8	101,0	0,008
Misturador Interno			
EB Puro	60,7 – 97,3	76,0	0,015
EB/ 10%CA	62,4 – 94,9	75,5	0,015

Para as amostras obtidas na extrusora observa-se uma variação significativa da temperatura de cristalização quando adicionada casca de arroz nos compósitos. A temperatura de cristalização teve um aumento de 35% quando adicionada 10% de fibra, o que representa um efeito nucleante da casca de arroz nos compósitos obtidos por este tipo de processamento. Durante a extrusão o grau de dispersão da carga possivelmente foi maior do que durante o processamento no misturador interno. O tamanho de partícula de uma fração significativa da carga pode ter sido reduzido para níveis em que funcionou efetivamente como agente nucleante durante o processo de cristalização a partir do fundido. Isso não aconteceu durante o processamento no misturador. Cabe assinalar que as partículas muito grandes (em relação ao tamanho das macromoléculas) não funcionam como agentes nucleantes eficientes.

### Termogravimetria (TG)

A Figura 6 mostra as curvas de perda de massa em função da temperatura para as amostras de EB/CA.



**Figura 6:** Curvas termogravimétricas de compósitos EB/CA obtidos em: (a) Misturador interno; (b) Extrusora.

Para o EB puro obtido em misturador interno observou-se 3 etapas de decomposição. As primeiras duas etapas de perda de massa, uma perda inicial de 33,2% entre 131,8 e 339,6°C e outra perda de 16,8% entre 339,6 e 392,09°C correspondem à liberação de voláteis seguida pela decomposição do amido. A terceira etapa de perda de massa de 41,5% aconteceu entre 392,09 e 514,9°C e corresponde à eliminação do PBAT.

As curvas de TG das amostras com casca de arroz, obtidos em misturador interno, é uma sobreposição dos componentes presentes nos compósitos. Verificaram-se três etapas de decomposição. A etapa I pode ser atribuída à eliminação de umidade presente na casca de arroz. A liberação de voláteis presentes no amido e o início da sua decomposição, assim como a eliminação de hemicelulose, lignina e celulose presente na casca de arroz acontecem nas etapas I e II. A completa eliminação dos componentes da casca de arroz e a eliminação do PBAT ocorrem nas etapas II e III [6, 23- 24].

Para o polímero puro, processado em extrusora, não foram observadas alterações significativas quando comparado ao polímero puro processado no misturador interno. Para as formulações com casca de arroz, no entanto, observou-se uma etapa a mais de degradação que, devido à faixa de temperatura em que acontece (Tabela 2), pode ser atribuída a maior presença de umidade.

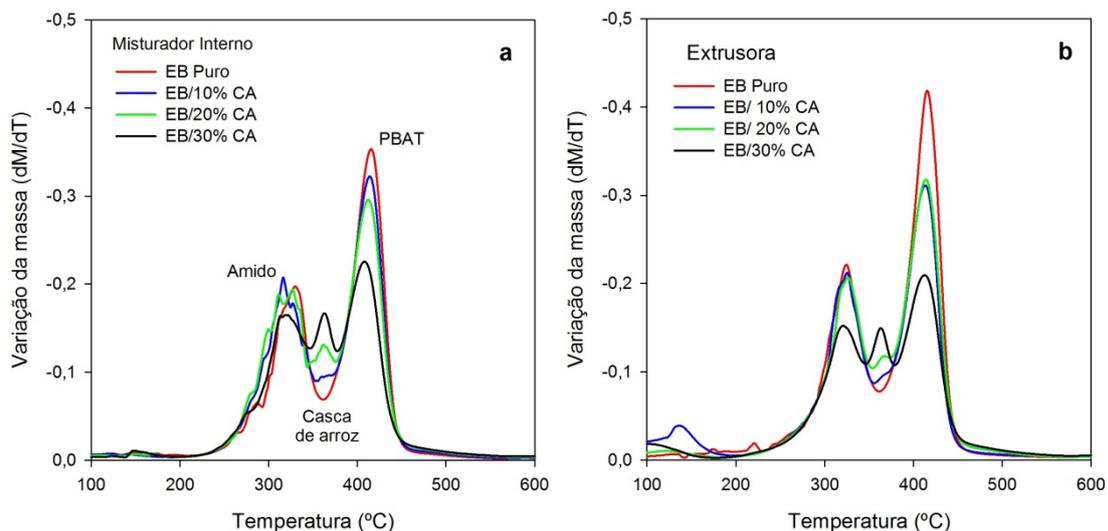
**Tabela 2:** Dados numéricos da termogravimetria de compósitos EB/CA.

Amostras	Etapa I (°C)	Etapa II (°C)	Etapa III (°C)	Etapa IV (°C)
Misturador Interno				
EB Puro	131,8 – 339,6	339,6 – 392,1	392,1 – 514,9	-
EB/ 10%CA	107,7 – 337,9	337,9 – 393,2	393,2 – 560,9	-
EB/ 20%CA	110,9- 337,9	337,9 –394,8	394,8 – 573,2	-
EB/ 30%CA	118,6 - 341,1	341 – 378,1	378,2 – 703,4	-
Extrusora				
EB Puro	140,8 – 338,0	338,0 – 401,8	401,8 – 496,6	-
EB/ 10%CA	93,4 – 171,6	171,7- 337,9	337,9- 398,2	398,2- 629,8
EB/ 20%CA	92,2 -166,3	166,3 – 343,3	343,3-392,2	392,2- 691,8
EB/ 30%CA	47,5-162,4	162,4-341,8	341,8-387,6	387,6- 740,4

Observa-se que, com a adição da casca de arroz, a perda de massa dos compósitos inicia-se em uma temperatura inferior à do polímero puro. Este comportamento pode estar relacionado à eliminação da água de constituição presente na casca de arroz. Estudos indicam que a degradação de poliésteres é afetada pela presença de água [25]. Como a casca de arroz é altamente hidrofílica, devido aos grupos hidroxila presentes nas unidades de celulose, a incorporação de casca de arroz pode facilitar o acesso de água para a matriz polimérica.

Concentrações crescentes de casca de arroz produziram um intervalo de temperatura maior na última etapa de decomposição. A perda de massa nesta etapa inclui a formação de resíduo, maiores teores de casca de arroz resultam em um aumento no teor de resíduo ao final dos experimentos [23].

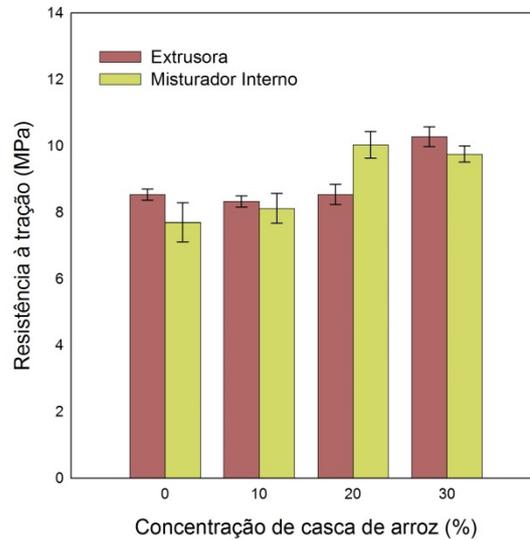
Na Figura 7 temos as curvas DTG para os compósitos obtidos no misturador interno e extrusora. Para os dois tipos de processamentos são possíveis verificar os picos correspondentes as degradações do amido, casca de arroz e PBAT. Aumentando a concentração da casca de arroz a intensidade do pico correspondente a este constituinte aumenta, o inverso acontece com o pico correspondente ao PBAT, ou seja, este pico diminui com a adição da casca de arroz. Não é possível fazer esta relação com o pico do amido, devido à eliminação deste componente acontecer em menores faixas de temperatura, este não é influenciado pela presença da casca de arroz.

**Figura 7:** 1 DTG compósitos EB/CA processados: a) Misturador interno; b) Extrusora.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

### Ensaio de resistência à tração

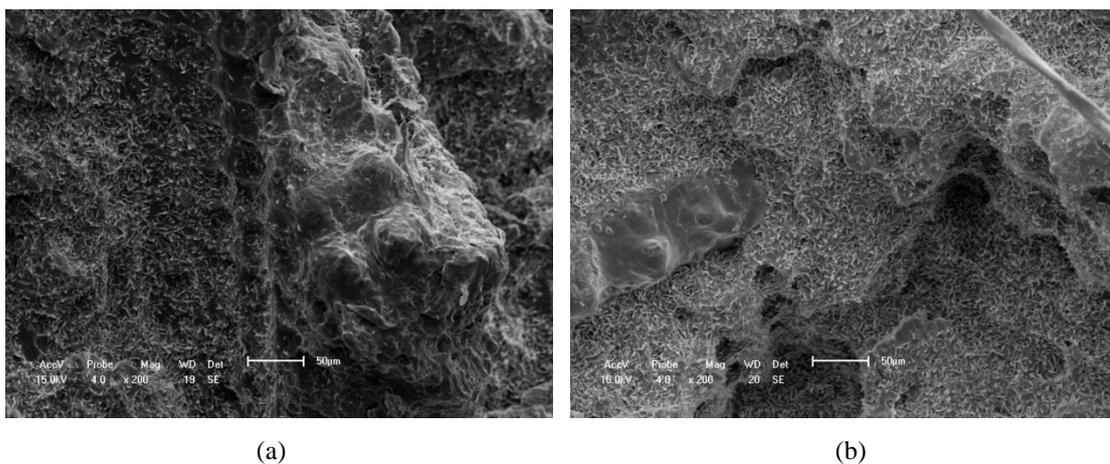
Na Figura 8 temos os resultados de resistência à tração para os compósitos obtidos em misturador interno e por extrusão em função da concentração de casca de arroz.



**Figura 8:** Resistência à tração para compósitos EB/CA

Observou-se um moderado aumento da resistência à tração com o teor de carga: a resistência de compósitos com 30% de carga é aproximadamente 25% maior que a resistência à tração do polímero puro. O mesmo comportamento e valores semelhantes foram observados para amostras processadas no misturador interno e na extrusora de rosca dupla. O desvio padrão médio dos dados foi de 4%.

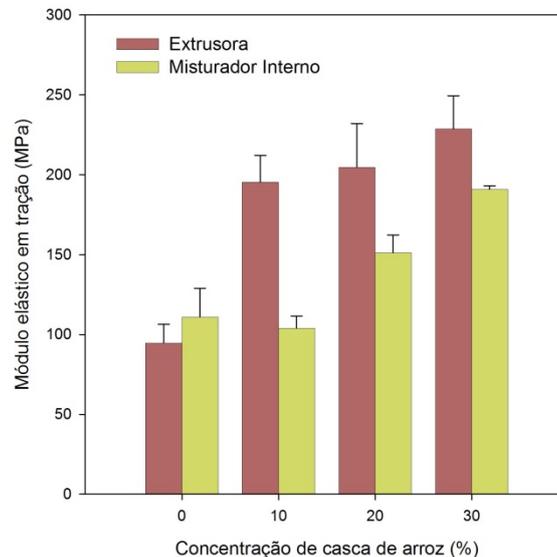
Este comportamento pode ser associado à boa adesão entre os constituintes do compósito. A morfologia da superfície de fratura destes compósitos (Figura 9) mostra uma boa molhabilidade da casca de arroz com a matriz, proporcionando transferência de esforço da matriz para a carga, resultando em um aumento da resistência à tração. Fibras de celulose, oriundas de eucalipto, também apresentaram boa adesão com o Ecobras. Nestes compósitos obteve-se um aumento de 150% na resistência à tração com 12,5% de fibra [20].



**Figura 9:** Micrografias obtidas por MEV dos compósitos obtidos em misturador interno: a) EB/20% CA; b) EB/30%

### Ensaio de resistência à flexão

O módulo elástico dos compósitos foi terminado através de ensaio de flexão em três pontos. A Figura 10 apresenta os resultados.



**Figura 10:** Módulo elástico para compósitos EB/CA

Observou-se um significativo aumento do módulo elástico em flexão com o teor de carga: o módulo elástico em compósitos com 30% de carga foi aproximadamente o dobro do módulo elástico do polímero puro. Porém, a característica mais notável foi a diferença de comportamento entre o módulo dos compósitos processados no misturador e na extrusora.

O módulo elástico determinado nas amostras da blenda pura é semelhante para o material processado no misturador e na extrusora. Porém, tanto o comportamento quanto os valores do módulo são significativamente diferentes para as amostras de compósitos PBAT-amido/casca de arroz processadas nos dois equipamentos. Nos compósitos processados no misturador interno o módulo aumenta mais ou menos linearmente com a carga, sendo 80% maior nos compósitos com 30% de carga em relação ao módulo para o PBAT-amido sem casca de arroz.

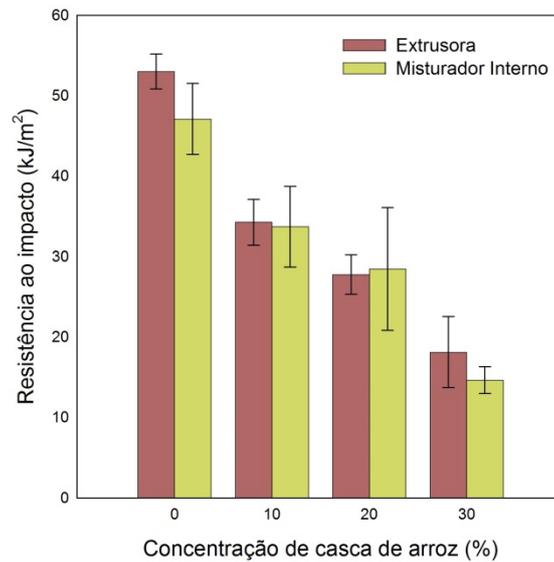
O módulo dos compósitos com 10% de carga processados na extrusora de rosca dupla é o dobro do módulo da matriz pura, mas o aumento de carga de 10% para 30% resulta em um aumento adicional no módulo em 15%.

O módulo elástico dos compósitos processados na extrusora foi sempre maior que o módulo dos compósitos processados no misturador: 92% maior em compósitos com 10% de carga, e 38% maior em compósitos com 30% de carga. Estas diferenças são significativas quando comparadas com o desvio médio observado de 9% nos valores do módulo.

Uma possível explicação para o fenômeno observado, é que no processamento dos compósitos na extrusora o grau de dispersão da carga foi maior que no processamento no misturador interno. Esta interpretação é consistente como a marcante diferença na temperatura de cristalização observada nos compósitos processados na extrusora, em relação tanto aos compósitos processados no misturador quanto à temperatura de cristalização da matriz pura processada nos dois tipos de equipamento.

## Resistência ao impacto

A Figura 11 apresenta os resultados de resistência ao impacto para os compósitos EB/CA obtidos em misturador interno e por extrusão.

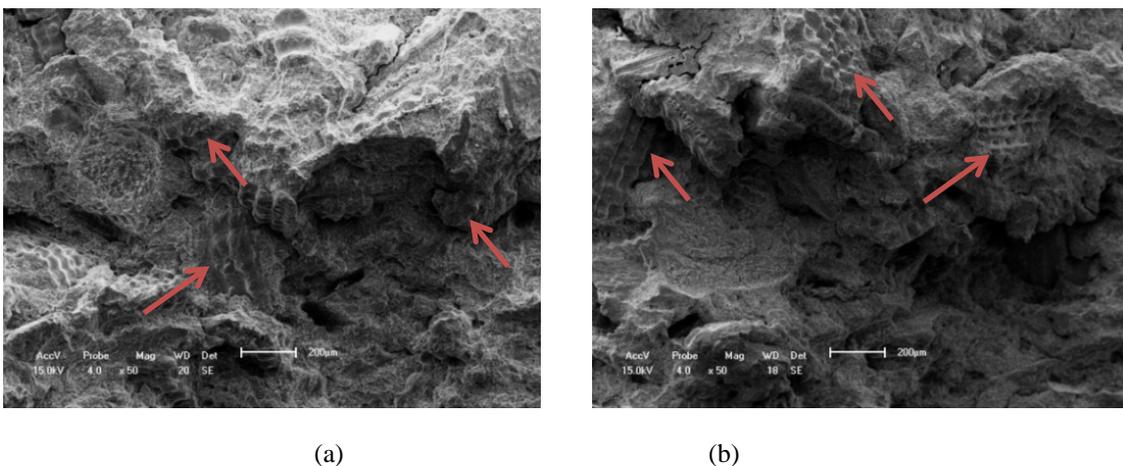


**Figura 11:** Resistência ao impacto dos compósitos EB/CA.

Observou-se um significativo decréscimo (praticamente linear) da resistência ao impacto com o teor de carga: a resistência de compósitos com 30% de carga é aproximadamente 33% da resistência ao impacto da blenda PBAT-amido puro. O mesmo comportamento e valores foram observados para amostras processadas no misturador interno e na extrusora de rosca dupla. Percebe-se que o aumento do teor de carga promove ao compósito aumento de sua rigidez, observado também no módulo elástico, os tornando mais frágil.

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

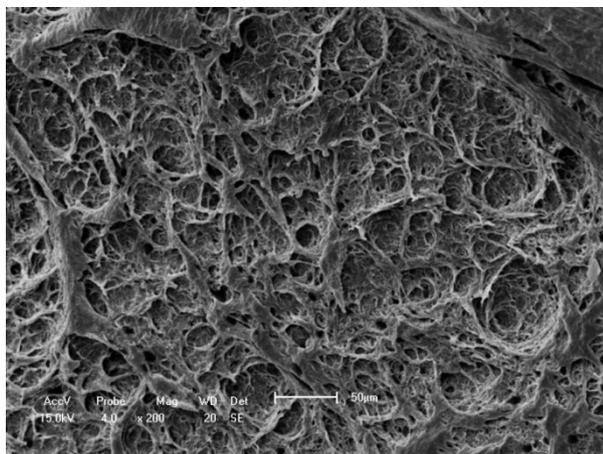
A Figura 12 mostra as fotomicrografias dos compósitos de EB/CA obtidos em misturador interno e extrusora com 30% de casca de arroz.



**Figura 12:** Micrografias por MEV dos compósitos EB/30% CA obtidos em: a) misturador interno; b) extrusora.

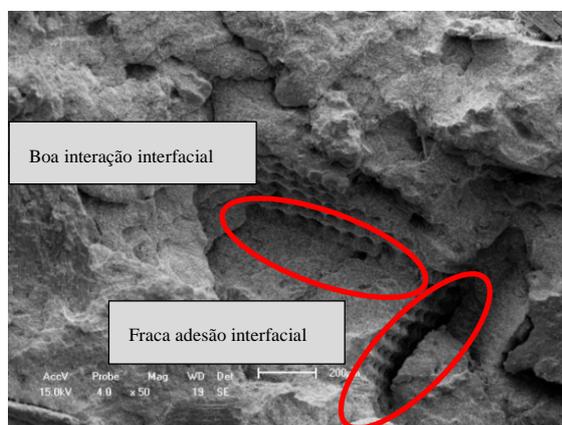
Através destas imagens é possível verificar, em todas as formulações, a presença da casca de arroz de forma alongada e dispersa ao longo da matriz.

Diferentemente de outros trabalhos [6, 21, 26], não foi observada a presença de partículas de amido na forma arredondada e dispersas no PBAT. Possivelmente, as condições de processamento utilizadas no presente trabalho, mencionadas no item 2.2, foram suficientes para fundi-las formando uma única fase (Figura 13).



**Figura 13:** Micrografia por MEV do EB puro processado em extrusora.

É possível verificar nas imagens duas situações opostas: uma interação significativa entre as fases e uma fraca adesão (Figura 14) em uma mesma composição. No entanto, de maneira geral, verifica-se uma boa molhabilidade das partículas de casca de arroz pela matriz polimérica, o que pode justificar os resultados mecânicos obtidos. Os resultados de resistência à tração mostram um aumento desta propriedade quando adicionada casca de arroz. A boa interação entre as fases resulta em uma transferência de esforços da matriz para as fibras resultando em aumento desta propriedade. O tipo de processamento não exerceu forte influência na interação entre as fases do compósito.



**Figura 14:** Detalhe da interface de compósitos EB/10% CA obtido em misturador interno.

## 5. CONCLUSÕES

A adição de casca de arroz na blenda PBAT-amido processada em misturador interno praticamente não influenciou o processo de cristalização. Por outro lado, nas amostras processadas em extrusora de rosca dupla, a adição de carga provocou aumento significativo na temperatura de cristalização, aumentando de 75°C, no EB puro, para 101°C nos compósitos com 10% de CA. Estes compósitos também apresentaram maior taxa de nucleação, este resultado pode ser atribuído ao efeito nucleante causado pela maior dispersão da carga nas condições de processamento adotadas. Os resultados termogravimétricos mostram que a estabilidade térmica dos compósitos não é afetada significativamente pelo tipo de processamento. Com a adição de casca de arroz tem-se uma diminuição da temperatura de decomposição térmica dos compósitos devido ao aumento de umi-

dade. Análise de MEV indicou que as partículas de carga foram adequadamente molhadas pela matriz e que a adesão carga/matriz é boa, o que se refletiu nas propriedades mecânicas dos sistemas. O módulo elástico dos compósitos foi afetado pelo tipo de processamento empregado, sendo maior para os sistemas processados em extrusora dupla rosca. A resistência ao impacto de compósitos com 30% de carga é aproximadamente 33% da resistência ao impacto da blenda pura. Já na resistência a tração, observou-se um aumento de 25% nos compósitos com 30% de carga.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UAEMA – UFCG, ao SENAI CIMATEC, a Basf e CornProducts, a Cerealista Polissul.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] SATYANARAYANA, K. G., ARIZAGA, G. C., WYPYCH, F., “Biodegradable composites based on lignocellulosic fiber-Na overview”, *Progress in Polymer Science*, v. 34, pp. 982-1021, 2009.
- [2] MOHANTY, A. K., MISRA, M., DRZAL, L. T. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Boca Raton, Taylor & Francis, 2005.
- [3] JOHN, M. J., THOMAS, S. “Review: Biofibres and biocomposites”, *Carbohydrate Polymers*, v. 71, pp. 343–364, 2008.
- [4] WU, C. Process, “Characterization and Biodegradability of Aliphatic Aromatic Polyester/Sisal Fiber Composites”, *Journal of Polymers and the Environment*, v. 19, pp. 706-713, 2011.
- [5] GROSS. R. A; BHANU, K., “Biodegradable polymer for environment”, *Science*, v. 297, pp. 803 -807, 2002.
- [6] VIEIRA, M. M. G., *Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil, 2010.
- [7] HARADA, J. *Biopolímeros Biodegradáveis e Compostáveis*. In: Palestra Técnica- SENAI CIMATEC, 2008.
- [8] KLOSS, J. R., *Síntese e Caracterização de Poliuretanos Biodegradáveis à Base de Poli (ξ – Caprolactona) Diol*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007.
- [9] MANOSSO, L., ALVES, V. “Incorporação de Fibras Naturais em Resina Biodegradável e Compostável (ECOBRASTM)”, In: *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu, 2009.
- [10] FERRO, W. P. *Utilização da cinza da casca de arroz como carga em Matriz de poliamida 6 submetida à radiação ionizante*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2009.
- [11] DINIZ, J. *Conversão Térmica de Casca de Arroz à Baixa Temperatura: produção e Bioóleo e Resíduo Sílico-Carbonoso Adsorvente*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2005.
- [12] FERRAN, M., FRANCISCO, V., AMPARO, R., *et al.* “Flour Rice Husk as Filler in Block Copolymer Polypropylene: Effect of Different Coupling Agents”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 99, pp. 1823-1831, 2005.
- [13] CHANDRASEKHAR, S., SATYANARAYANA, K. G., PRAMADA, P. N. “Review: Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview”, *Journal of Materials Science*, v. 38, pp.3159 – 3168, 2003.
- [14] FÁVARO, S. L. *Preparação e caracterização química, morfológica e de propriedades mecânicas de compósitos polietileno pós-consumo com fibras de sisal e com cascas de arroz*. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2007.

- [15] CARVALHO, F. P., FELISBERTI, M. I., OVIEDO, M. A. S., *et al.* “Rice Husk/Poly (propylene-co-ethylene) Composites: Effect of Different Coupling Agents on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 123, pp.3337–3344, 2011.
- [16] DELLA, V. P., HOTZA, D., JUNKES, J. A., *et al.* “Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz”, *Química Nova*, v. 29, pp.1175-1179, 2006.
- [17] NDAZI, B. S., KARLSSON, S., TESHAI, J. V., *et al.* “Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels”, *Composites: Part A*, v.38, pp. 925–935, 2007.
- [18] OLIVEIRA, J. C. *Desenvolvimento de materiais e processos para compósitos termoplásticos com fibras naturais*. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade São Francisco, Itatiba, 2009.
- [19] ALVES, T. S., PORTO, L. S., CIPRIANO, P. B., *et al.* “Desempenho e Caracterização de Compósitos Polímero/Babaçu”, In: *Anais da Plastshow, São Paulo, 2012*.
- [20] BONSE, B. C., LARROZA, T. C. “Incorporação de fibras de celulose em polímero biodegradável Eco-bras.” In: *Anais do 20º CBECIMAT, Joinville, 2012*.
- [21] GODAVARTI, S., “Thermoplastic Wood Fiber Composites”, In: *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Boca Raton, Taylor & Francis, 2005.
- [22] CIPRIANO, P. B. *Preparação e Caracterização de Compósitos de PHB e Mesocarpo de Babaçu*, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2012.
- [23] KIM, H.S., YANG, H. S., KIM, H. J., *et al.* “Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.76, pp. 395-404, 2004.
- [24] NÓBREGA, C. C., VIEIRA, M. G. A., ALMEIDA NETO, A. F., *et al.* “Characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 29, pp. 619-633, 2012.
- [25] ZHAO, Q., TAO, J., YAM, R.C.M., *et al.* “Biodegradation behavior of polycaprolactone/ rice husk eco-composites in simulated soil medium”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, pp.1571-1576, 2008.
- [26] SOMEYA, Y., KONDO, N., SHIBATA, M. “Biodegradation of Poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate)/Layered-Silicate Nanocomposites”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 106, pp. 730–736, 2007.