

REGIS LEO HIGASKINO TANAKA

POLPAÇÃO DE CASCAS E PALHAS DE ARROZ
PARA INCORPORAÇÃO EM POLIPROPILENO

SÃO PAULO
2008

REGIS LEO HIGASKINO TANAKA

POLPAÇÃO DE CASCAS E PALHAS DE ARROZ
PARA INCORPORAÇÃO EM POLIPROPILENO

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
engenheiro

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hélio Wiebeck

SÃO PAULO
2008

Agradecimentos

Ao prof. Dr. Hélio Wiebeck por ser a pessoa agradável e alegre que é e por aceitar ser o meu orientador nesse importante trabalho.

À Siegfried H. Steudner por ser o meu co-orientador e me ajudar e orientar os estudos para que eu pudesse ter êxito nessa importante tarefa.

Ao prof. Dr. Francisco R. V. Diaz e à profa. Dra. Wang Shu Hui por prontamente aceitarem meu convite para integrarem a banca examinadora do meu trabalho.

À empresa Tecblas Indústria e Comércio de Plásticos Ltda. por fornecer gentilmente as cascas de arroz para podermos estudá-las.

A minha família por sempre ter me apoiado desde os piores momentos até os melhores.

A Deus por me dar saúde e condições para finalizar esse trabalho.

Resumo

A casca de arroz e sua cinza são abundantes e renováveis, podendo ser utilizadas de diversas formas como a adição a variados tipos de materiais de forma a não apenas preservar o meio ambiente reutilizando-as, mas também melhorar as propriedades mecânicas destes materiais em alguns casos. Esses materiais exercerão a função que têm as ligninas de ligantes das fibras e devem ter compatibilidade

Neste trabalho, foi analisada a polpação da casca de arroz para posterior adição em Polipropileno. Essa matriz polimérica é importante e utilizada na engenharia utilizado em diversas áreas. Suas principais propriedades são: o baixo custo, fácil moldagem, alta resistência à fratura por flexão ou fadiga, elevada resistência química e a solventes. As aplicações mais usuais são em brinquedos, recipientes plásticos, carpetes, carcaças para eletrodomésticos, etc.

A polpação analisada foi a dos 3 métodos mais discutidos e utilizados: o Soda, o Kraft e o mais recentemente desenvolvido, o Organossolve. Esses métodos foram detalhados e estudados de forma a conhecê-los e poder verificar qual seria mais interessante ao objetivo desejado. Na etapa experimental, foi feito o processo Soda de duas maneiras diferentes e foram obtidos resultados interessantes ao processo de incorporação ao Polipropileno.

Abstract

The rice husk and its ash are abundant and renewable and can be used in many applications like its addition to various types of materials in order to not only preserve the environment but also improve the mechanical properties of these materials in some cases. These materials will have the same function as the lignins and they must have compatibility

In this work, the rice hull pulping was analyzed. It is necessary to posterior addition to Polypropylene. This polymeric matrix is one of the main engineering plastics with applications in several areas. Your main properties are: low cost, easily moldable, high fatigue strength, high chemical resistance. The most usual applications are in toys, plastic recipients, appliances' carcasses, etc.

The analyzed pulping method was the most discussed and used ones: Soda, Kraft and the most recent Organosolv. These methods were detailed and studied in order to understand them and to be able to verify which one of them would be better to apply in the desired objective. The experimental part, Soda process was made in two different ways and the results obtained were good enough to the rice husk/straw's incorporation to the Polypropylene.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	OBJETIVO.....	2
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1.	ARROZ.....	4
2.1.1.	Visão geral.....	4
2.1.2.	Estrutura do grão	5
2.1.3.	Economia.....	6
2.2.	A PALHA DE ARROZ.....	14
2.2.1.	Introdução.....	14
2.2.2.	Composição	16
2.2.3.	Aplicações	16
2.3.	A CASCA DE ARROZ.....	17
2.3.1.	Introdução.....	17
2.3.2.	Estrutura	17
2.3.3.	Composição	20
2.3.4.	Aplicações	21
2.4.	COMPÓSITOS.....	21
2.4.1.	Introdução.....	21
2.4.2.	Materiais Compósitos.....	22
2.5.	MÉTODOS DE POLPAÇÃO	25
2.5.1.	Introdução.....	25
2.5.2.	PROCESSO KRAFT.....	26
2.5.3.	Processo Soda.....	30
2.5.4.	Processo Organossolve.....	32
3.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	34
3.1.	Preparação dos materiais	34
3.2.	Procedimentos	34

3.3. Resultados.....	35
4. CONCLUSÕES.....	37
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1- Planta de arroz	4
Figura 2-2 - Estrutura do arroz	6
Figura 2-3 - Produção mundial de arroz ^[7]	8
Figura 2-4 - Cadeia produtiva do arroz ^[8]	9
Figura 2-5 - Produção nacional de arroz de 2004 a 2006 ^[9]	10
Figura 2-6 - Índice de preços mundiais do arroz (IPO) ^[12]	13
Figura 2-7 - Produção de arroz em casca ^[12]	13
Figura 2-8 - Palha de arroz	15
Figura 2-9 - Estrutura da semente do arroz	18
Figura 2-10 - Seção da parte central da casca de arroz ^[2]	19
Figura 2-11 - Seção transversal do lema ^[2]	19
Figura 2-12 Fluxograma do processo Kraft ^[26]	28
Figura 2-13 - Forno auto-clave.....	31
Figura 3-1 – Amostra após a polpação	35
Figura 3-2 – Retirada da amostra para as posteriores análises	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 - Produção de arroz por país em 2006 ^[5]	7
Tabela 2-2 - Área plantada no Brasil, em 1000 ha ^[10]	11
Tabela 2-3 - Importações brasileiras de arroz, por país de origem ^[11]	12
Tabela 2-4 - Dimensões de fibras ^[14]	15
Tabela 2-5 - Quantidade de sílica e cinzas em cada tipo de planta ^{[2],[5]}	16
Tabela 2-6 - Composição aproximada da casca e da palha de arroz (peso, material seco).....	21
Tabela 3-1 - Resultados do processo de polpação Soda.....	35

1. INTRODUÇÃO

A partir da definição de desenvolvimento sustentável pelo Relatório Brundtland, de 1987, pode-se perceber que tal conceito não diz respeito apenas ao impacto da atividade econômica no meio ambiente. Desenvolvimento sustentável se refere principalmente às consequências dessa relação na qualidade de vida e no bem-estar da sociedade, tanto presente quanto futura. Atividade econômica, meio ambiente e bem-estar da sociedade formam o tripé básico no qual se apóia a idéia de desenvolvimento sustentável. A aplicação do conceito à realidade requer, no entanto, uma série de medidas tanto por parte do poder público como da iniciativa privada, assim como exige um consenso internacional. É preciso frisar ainda a participação de movimentos sociais, constituídos principalmente na forma de ONGs (Organizações Não-Governamentais), na busca por melhores condições de vida associadas à preservação do meio ambiente e a uma condução da economia adequada a tais exigências.

Segundo o Relatório Brundtland, uma série de medidas devem ser tomadas pelos Estados nacionais:

- a) limitação do crescimento populacional;
- b) garantia de alimentação a longo prazo;
- c) preservação da biodiversidade e dos ecossistemas;
- d) diminuição do consumo de energia e desenvolvimento de tecnologias que admitem o uso de fontes energéticas renováveis;
- e) aumento da produção industrial nos países não-industrializados à base de tecnologias ecologicamente adaptadas;
- f) controle da urbanização selvagem e integração entre campo e cidades menores;
- g) as necessidades básicas devem ser satisfeitas. No nível internacional, as metas propostas pelo Relatório são as seguintes:
- h) as organizações do desenvolvimento devem adotar a estratégia de desenvolvimento sustentável;
- i) a comunidade internacional deve proteger os ecossistemas supranacionais como a Antártica, os oceanos, o espaço;

j) guerras devem ser banidas;

k) a ONU deve implantar um programa de desenvolvimento sustentável.

Como pôde ser visto, atender as necessidades básicas e de bem estar, reduzir a pobreza, manter a integridade do sistema econômico e do ecossistema envolve, entre outros muitos pontos, a produção de alimentos, a produção de materiais e bens e a geração de energia sem degradar o meio ambiente ^[3].

Isso inclui a procura de novas soluções para desacelerar o processo atual de uso quase exclusivo de fontes fósseis não-renováveis (petróleo, gás natural, carvão, minerais). O essencial nessa substituição, será com qual a margem do sucesso poderá ocorrer a mudança gradual da produção de bens baseados em matérias-primas fósseis para a produção de matérias-primas^[1].

O aproveitamento de resíduos da agricultura, como é o caso da casca de arroz, não apenas para a geração de energia mas também como matéria-prima para a produção de objetos que atendam as necessidades do ser humano vem de encontro a essa busca de soluções com grande possibilidade de sucesso.

1.1. OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo estudar o processo de polpação da casca e da palha do arroz para, então, poder ser utilizado como componente em um compósito. Para tanto, foram estudados e comparados os três processos mais utilizados e indicados de polpação: Soda, Kraft e o mais recente Organossolve. A qualidade da polpação por esses métodos será analisada em função da necessidade de se obter um compósito com melhores características e possibilidade de ser adicionado à matriz polimérica escolhida.

Como resina aglutinante ou matriz polimérica é indicado o polipropileno, por ser um polímero termoplástico que pode ser processado por métodos convencionais de transformação muito conhecidos e comuns. Polipropileno modificado com

materiais particulados inorgânicos como talco, carbonato de cálcio, microesferas e fibras de vidro são de uso corrente na indústria de transformação, considerando-se que o polipropileno é o termoplástico mais utilizado para a produção de compósitos^[4].

Também foram analisadas as influências de características importantes da casca e da palha de arroz no compósito desejado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ARROZ

2.1.1. Visão geral

Cultivado e consumido em todos os continentes, o arroz destaca-se pela produção e área de cultivo, desempenhando papel estratégico tanto no aspecto econômico quanto social. Cerca de 160 milhões de hectares de arroz são cultivados anualmente no mundo e foram produzidas 590 milhões de toneladas em 2006 ^[5].

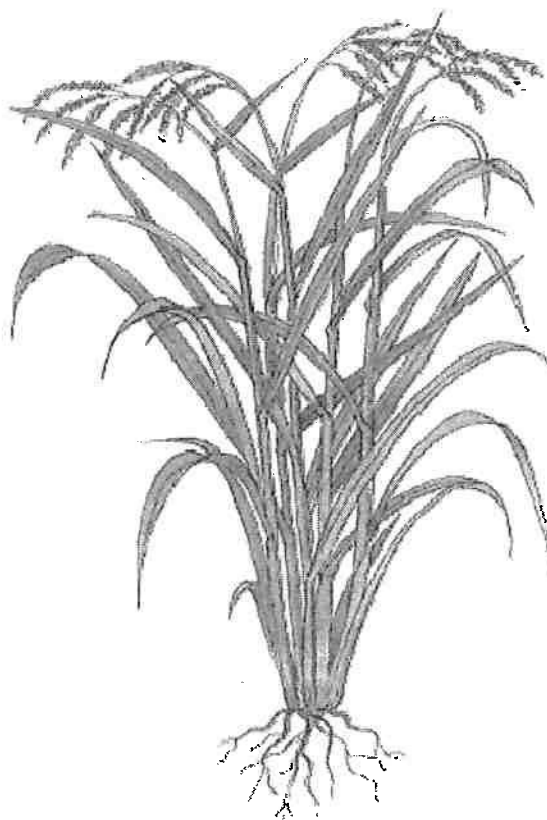


Figura 2-1- Planta de arroz

É alimento básico para cerca de 2,4 bilhões de pessoas e, segundo estimativas, até 2050, haverá uma demanda para atender ao dobro desta população. Segundo a FAO, o arroz é o responsável por 20% da fonte da energia alimentar da população mundial, enquanto o trigo fornece 19% e o milho 5%. Somente nos países asiáticos, mais de dois bilhões de habitantes têm o arroz e seus derivados como fontes de 60 a 70% das calorias ingeridas diariamente. Este cereal é, portanto, um alimento de extrema importância para a segurança alimentar da população mundial e, em função disso, aspectos relacionados à sua produção e consumo devem ser continuamente monitorados e avaliados em profundidade, para que o seu suprimento seja garantido.

2.1.2. Estrutura do grão

O grão de arroz (arroz paddy ou arroz em casca) é constituído por uma parte comestível, a cariopse, e suas estruturas de cobertura, a casca do arroz. A casca corresponde a aproximadamente 22% do arroz em casca, podendo variar entre 18% e 28% ^[6].

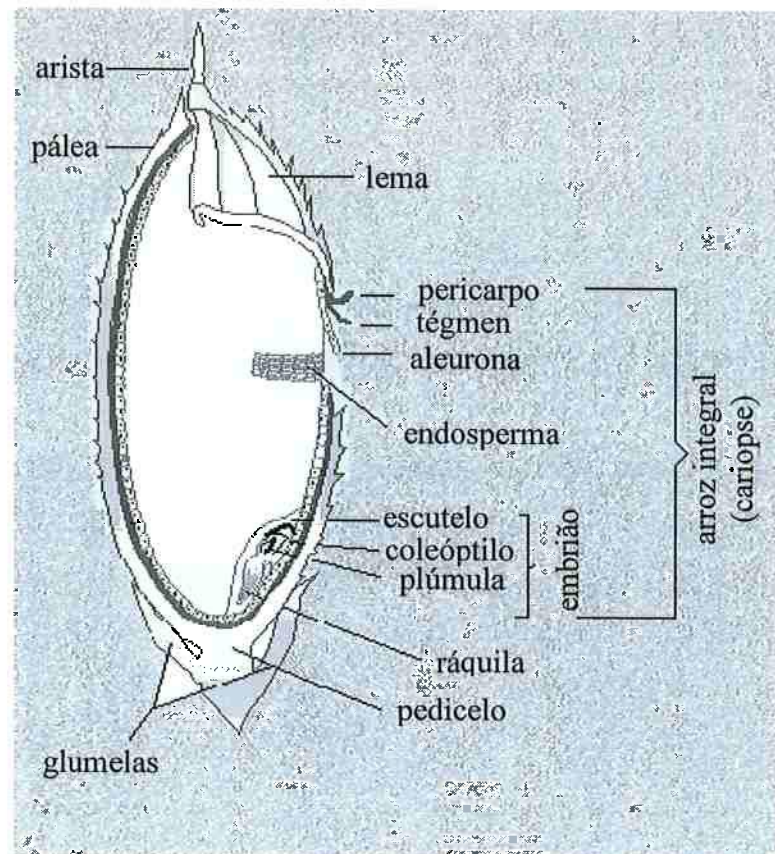


Figura 2-2 - Estrutura do arroz

A semente de arroz é um ovário maduro, fecundado, seco e indeiscente. A semente compõe-se da casca, formada pelo lema e pela pálea, com suas estruturas associadas, as glumelas, a ráquila, a arista, o embrião e o endosperma. A parte aproveitada como alimento é composta pelas partes internas ao pericarpo, em especial pelo endosperma uma vez que no polimento são perdidas as camadas externas da cariopse ^[1].

2.1.3. Economia

O arroz é um dos mais importantes grãos em termos de valor econômico. É considerado o cultivo alimentar de maior importância em muitos países em desenvolvimento, principalmente na Ásia e Oceania, onde vivem 70% da população total dos países em desenvolvimento e cerca de dois terços da população subnutrida mundial.

A maior parte do arroz produzido é consumida nos países produtores, apenas 5,5% de sua produção entra no comércio internacional, o que pode ser considerado pouco quando comparados ao trigo (23% da produção), à cevada (22% da produção), e ao milho (14% da produção), ou ainda ao comércio de cereais que representa 15% do volume total produzido [7].

Aproximadamente 90% de todo o arroz do mundo é cultivado e consumido na Ásia e o Brasil se destaca por ser o maior fora do continente asiático sendo o 11º produtor mundial.

Tabela 2-1- Produção de arroz por país em 2006 [5]

País	Mt ou Tg	Porcentagem
China	184	29%
Índia	137	22%
Egito	55	9%
Indonésia	54	9%
Tunísia	51	8%
Bangladesh	44	7%
Vietnã	36	6%
Tailândia	29	5%
Mianmar	25	4%
Filipinas	15	2%
Brasil	12	2%
Japão	11	2%
Estados Unidos	9	1%
Produção Mundial Total	635	

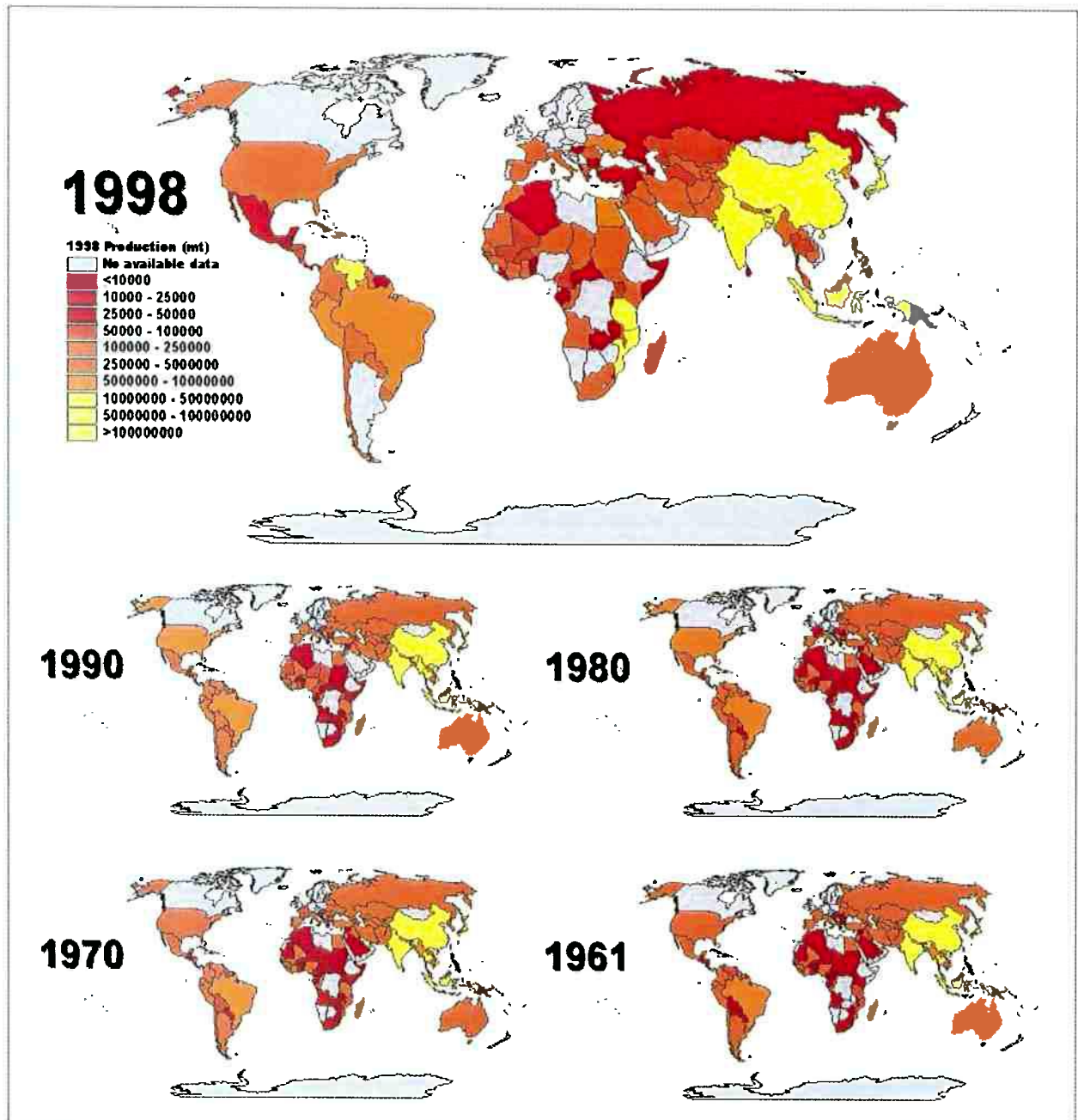
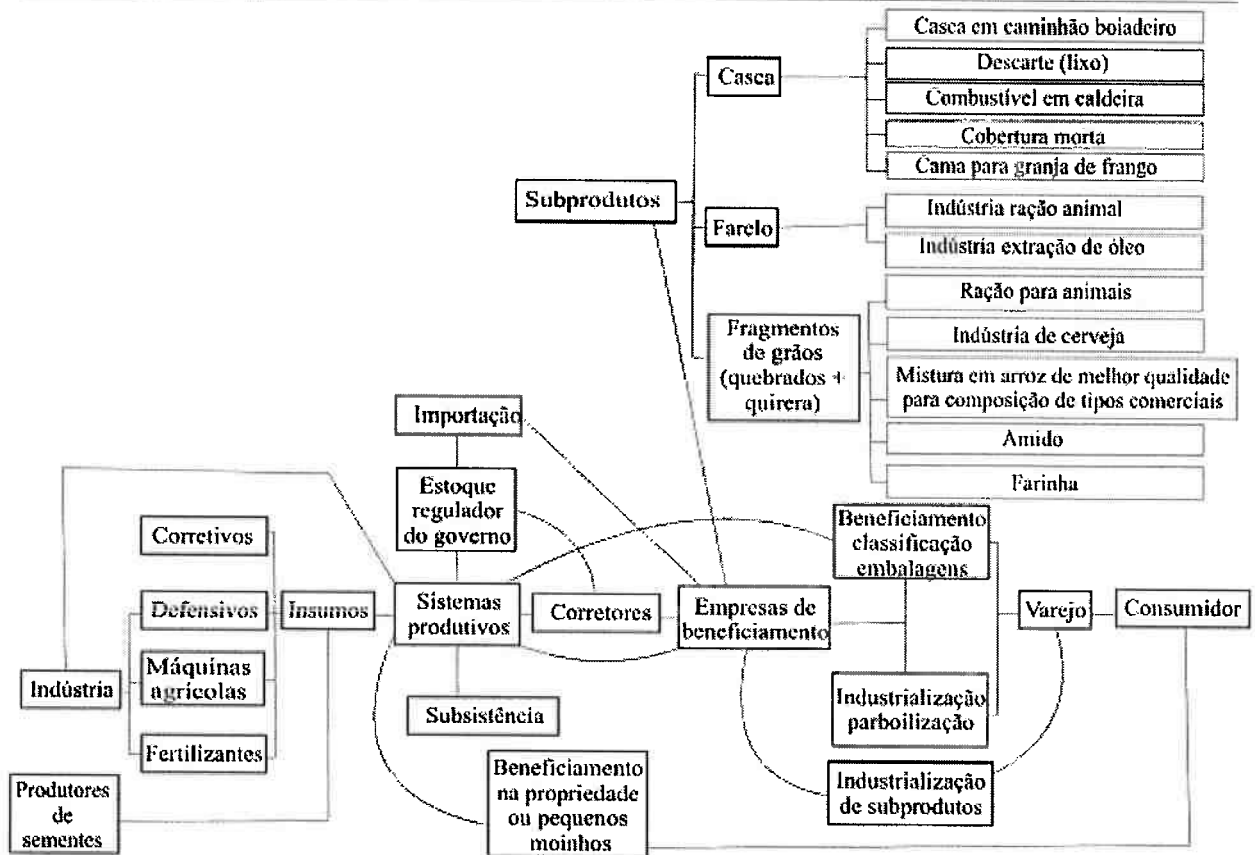


Figura 2-3 - Produção mundial de arroz ^[7]

AMBIENTE ORGANIZACIONAL: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, outros Ministérios, Agências de crédito, Instituições de pesquisa, Universidades, Instituições de Extensão Rural, Sindicatos



AMBIENTE INSTITUCIONAL: Políticas agrícolas, tributações, Aquisições pelo Governo, Legislação

Figura 2-4 - Cadeia produtiva do arroz ¹⁸¹

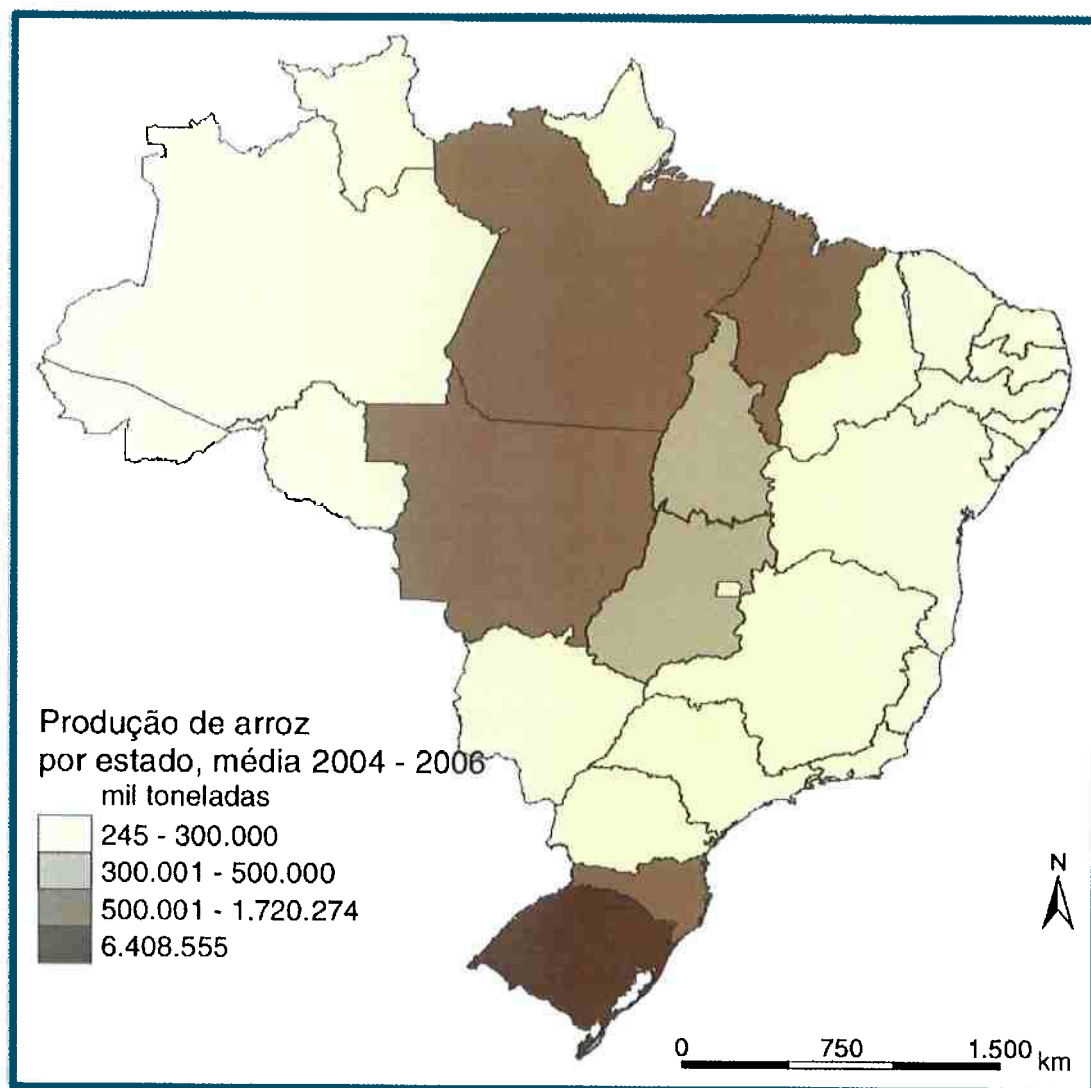


Figura 2-5 - Produção nacional de arroz de 2004 a 2006 ^[9]

Tabela 2-2 - Área plantada no Brasil, em 1000 ha ^[10]

REGIÃO/UF	2002/03	2003/04	2004/05	2005/06	2006/07 Previsão	2007/08 Previsão
NORTE	551.6	593.0	663.3	455.4	495.9	434.8
RR	19.0	25.0	25.5	23.5	22.3	22.2
RO	60.9	79.2	98.0	76.0	71.1	71.4
AC	23.8	27.0	27.0	24.6	22.1	12.7
AM	12.4	12.4	12.4	10.9	13.4	4.8
AP	2.8	3.2	3.3	3.3	2.9	3.3
PA	277.8	280.5	303.2	211.6	207.4	163.3
TO	154.9	165.7	193.9	105.5	156.7	157.1
NORDESTE	720.3	777.0	820.5	734.9	746.3	709.3
MA	497.8	517.7	535.8	506.3	511.4	477.6
PI	141.2	159.6	179.6	148.2	153.4	143.3
CE	38.3	37.5	35.6	35.7	32.5	33.6
RN	2.5	2.8	1.4	1.5	1.5	2.2
PB	7.9	9.0	8.9	7.8	6.9	7.3
PE	3.2	9.4	9.5	4.8	5.0	5.0
AL	2.5	2.8	3.4	3.2	3.2	3.1
SE	9.5	9.5	9.7	9.8	11.5	11.5
BA	17.4	28.7	36.6	17.6	20.9	25.7
CENTRO-OESTE	606.3	892.4	1,013.6	442.2	442.6	368.8
MT	444.7	675.6	776.9	287.5	280.3	238.9
MS	49.5	55.4	54.3	43.4	42.1	35.4
GO	112.0	161.3	182.3	111.2	120.0	94.4
DF	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
SUDESTE	133.1	136.1	152.3	127.4	115.0	94.4
MG	89.1	94.4	111.4	92.5	85.0	67.5
ES	3.3	3.5	4.0	3.3	2.8	2.0
RJ	2.9	3.0	2.9	2.7	2.6	2.3
SP	37.8	35.2	34.0	28.9	24.6	22.6
SUL	1,174.8	1,277.5	1,288.2	1,257.9	1,167.6	1,266.9
PR	69.4	65.9	62.6	62.3	57.3	47.2
SC	145.0	150.8	154.4	155.9	155.9	153.1
RS	960.4	1,060.8	1,071.2	1,039.7	954.4	1,066.6
NORTE/NORDESTE	1,271.9	1,370.0	1,483.8	1,190.3	1,242.2	1,144.1
CENTRO-SUL	1,914.2	2,306.0	2,454.1	1,827.5	1,725.2	1,730.1
BRASIL	3,186.1	3,676.0	3,937.9	3,017.8	2,967.4	2,874.1

Tabela 2-3 - Importações brasileiras de arroz, por país de origem ⁽¹¹⁾

Países de Origem	2006		2007		Jan-Set/07		Jan-Set/08	
	Quant.(t)	Valor FOB US\$1000	Quant.(t)	Valor FOB US\$1000	Quant.(t)	Valor FOB US\$1000	Quant.(t)	Valor FOB US\$1000
COM CASCA								
Argentina	1,171	275	3,118	1,405	1,495	892	5,129	3,879
Estados Unidos	1	3	58	133				
Paraguai	26,374	3,877	38,177	7,252	32,331	5,810	22,262	6,383
Uruguai	3,262	423	5,175	1,015	2,797	527	4,305	1,267
Outros	-	-	-	-	-	-	0	0
Soma	30,807	4,577	46,528	9,804	36,623	7,229	31,697	11,530

BENEFICIADO								
Argentina	293,473	77,358	283,858	91,345	215,440	66,736	142,234	73,013
Estados Unidos	255	321	277	534	205	300		
Paraguai	22,203	6,014	28,365	9,663	23,397	7,738	21,582	13,444
Tailândia	188	59	154	54	103	39	197	87
Uruguai	302,420	84,493	351,937	121,311	230,326	77,042	162,142	79,714
Vietnam	-	-	42	8				
Outros	3,326	1,765	8,205	3,675	7,724	3,218	1,439	1,800
Soma	621,866	170,010	672,838	226,592	477,195	155,073	327,594	168,058

Segundo dados da FAO, o consumo brasileiro de arroz é de aproximadamente 52,5 quilogramas por habitante por ano (base casca). Apesar de ser inferior ao consumo mundial médio por habitante (84,8 kg/hab/ano), este valor é considerado alto, se comparado com o consumo per capita dos países desenvolvidos (16,7 kg/hab/ano).

A alta e a estabilidade dos preços da commodity no mercado, em função do aumento da demanda, têm incentivado os produtores a aumentarem a área a ser plantada com arroz irrigado. Entretanto, o incremento do custo de produção, diante do crescimento significativo dos preços de insumos básicos, está provocando o uso mais racionalizado destes insumos, porém, com melhor aproveitamento da tecnologia.

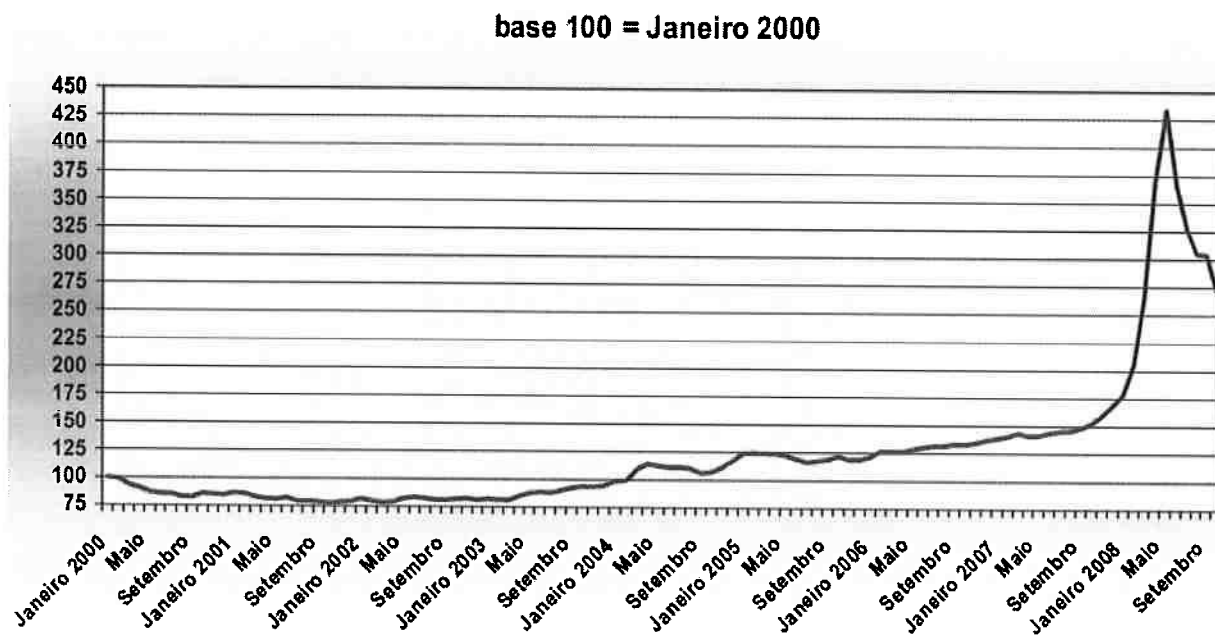


Figura 2-6 - Índice de preços mundiais do arroz (IPO)^[12]

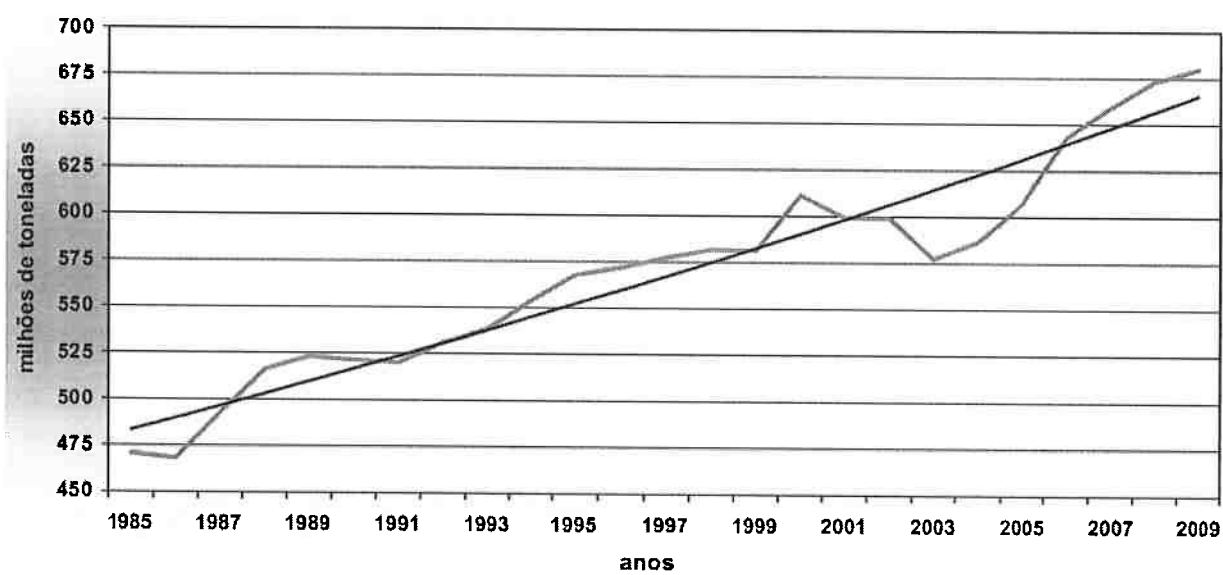


Figura 2-7 - Produção de arroz em casca^[12]

Segundo dados disponibilizados pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), a produção brasileira de arroz apresentou aumento de aproximadamente 31% nos últimos quinze anos. Por outro lado, o consumo brasileiro de arroz vem aumentando num ritmo bem inferior ao crescimento da produção. Nos últimos anos, o aumento da população brasileira vem sendo compensado por uma redução no consumo per capita do cereal, consequência de uma série de modificações nos padrões e hábitos de consumo que vem sendo observados na população.

2.2. A PALHA DE ARROZ

2.2.1. Introdução

A maioria de fibras não provenientes de madeira são derivadas de plantas e vegetais. A vantagem disso é que eles podem crescer em fazendas e locais apropriados e serem colhidos cada ano com altas taxas de aproveitamento (5 a 20 t/ha, dependendo da safra). Como são uma fonte renovável, eles podem ser replantados anualmente, comparado ao muito maior ciclo de crescimento da madeira.

Da produção de polpa mundial, 10% provém da produção de polpa não-madeireira e esta é baseada primariamente em palha (46%), bagaço (14%) e bambu (6%). Subprodutos agrícolas correspondem por 73% da capacidade não-madeireira do mundo, enquanto plantas naturais como o bambu, por 18% e o remanescente são principalmente safras industriais ^[13].

Tabela 2-4 - Dimensões de fibras^[14]

	Comprimento da fibra (mm)	Largura da fibra (μm)
Palha de arroz	0,5 - 1,5	8 - 11
Palha de trigo	0,8 - 1,6	13
Cana de açúcar	1,0 - 1,7	19
Eucalipto	0,9 - 1,8	20 - 30
Bambu	1,7 - 2,7	15
Juta	2,5	20
Pinheiro	2,7 - 4,6	30 - 45
Algodão	18 - 25	20



Figura 2-8 - Palha de arroz

No Brasil, estima-se que são produzidas, anualmente, mais de 250 milhões de toneladas de subprodutos e resíduos agroindustriais, como as palhas, o bagaço de cana-de-açúcar e a casca de arroz^[15]. A título de comparação, nos Estados Unidos, são produzidas 200 milhões de toneladas. Embora alguns desses resíduos precisem ser deixados no campo para fins de conservação do solo, a grande parte do resíduos estão disponíveis para uso industrial (polpa ou produção de papel, por exemplo)^[16].

2.2.2. Composição

Resíduos agrícolas (palhas) são primariamente compostos de celulose, lignina e hemiceluloses. Mas as palhas também contém quantidades significantes de pectinas, proteínas e, principalmente, compostos inorgânicos (cinzas) que são, em sua maioria, sílica. Os componentes da cinza variam muito entre as espécies de vegetais tanto quanto em cada planta. O maior componente mineral da cinza é a sílica ^[17].

Tabela 2-5 - Quantidade de sílica e cinzas em cada tipo de planta ^{[2],[5]}

	Kg Cinzas / t de material seco	Kg SiO ₂ / t de material seco
Cana de açúcar	30	10
Bambu	40	20 - 22
Palha de trigo	100	45-80
Palha de arroz	150 - 200	110 - 160

2.2.3. Aplicações

São pesquisadas diversas aplicações para a palha de arroz e essa necessidade é basicamente devido à sua abundância mundial de forma geral e, conseqüentemente, a preocupação com seu acúmulo.

Já foram relatados e estudados várias aplicações tais como:

- produção de xilitol (substância adoçante): processo desenvolvido por Solange Inês Mussatto e Inês Conceição Roberto na Faculdade de Engenharia Química de Lorena
- produção de biogás: processo desenvolvido pela equipe do Dr. Xiujin Li, da Universidade de Pequim
- produção de etanol celulósico: foi concebido pelo Instituto de Pesquisa em Energia Nuclear (INER) da Tailândia, um sistema que permite transformar 10 kg de palha de arroz em dois litros de etanol celulósico.

2.3. A CASCA DE ARROZ

2.3.1. Introdução

Nos 112 países que contém uma produção significativa de arroz, aproximadamente um quinto da massa de todo o arroz colhido para produção é apenas casca. Para proteger a semente na época de crescimento as cascas do arroz têm características duras e abrasivas, o que limita, em partes, as aplicações de seu reuso e a maneira de descarte. Entretanto, há relatos de estudos sobre sua composição, propriedades e formas de uso recomendadas desde 1871^[2].

Dessa forma, conclui-se que o aproveitamento de resíduos agrícolas tem-se tornado uma necessidade em função do alto custo ambiental derivado do seu inadequado e/ou irresponsável descarte na natureza. Nesse cenário, a casca de arroz, assim como a cinza produzida pela sua queima, tornou-se preocupantes em determinadas regiões do País, principalmente na região Sul, devido ao grande volume produzido anualmente.

2.3.2. Estrutura

A estrutura da casca de arroz (Figura 2-9) é constituída por uma única flor com duas glumas pequenas, vazias, por uma gluma floral, com ou sem arista no ápice e por uma pálea menor. A gluma floral possui geralmente 5 nervuras e a pálea (glumela) possui 3 nervuras.

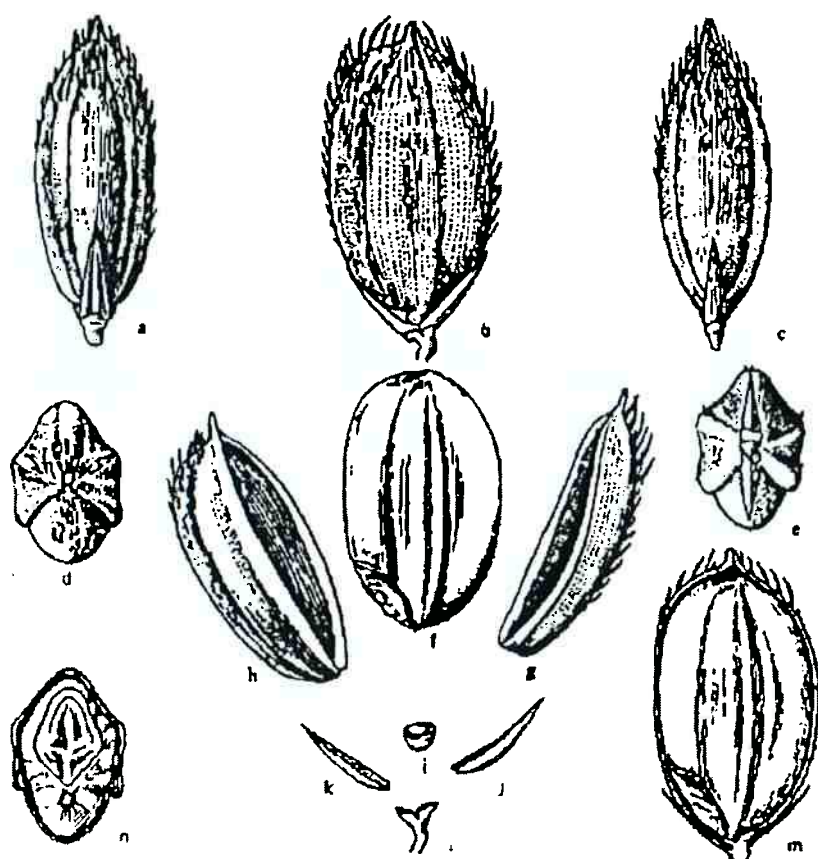


Figura 2-9 - Estrutura da semente do arroz

a. Vista do lado do lema, b. Vista lateral, c. Vista do lado da pálea, d. Configuração vista do topo, e. Configuração vista da parte basal, f. Grão de arroz, g. Pálea, h. Lema, i. Ráquila, j. Gluma superior, k. Gluma inferior, l. Gluma rudimentar e pedicelo, m. Seção vertical da semente de arroz, n. Vista do grão após ser retirada a parte inferior da casca ^[18].

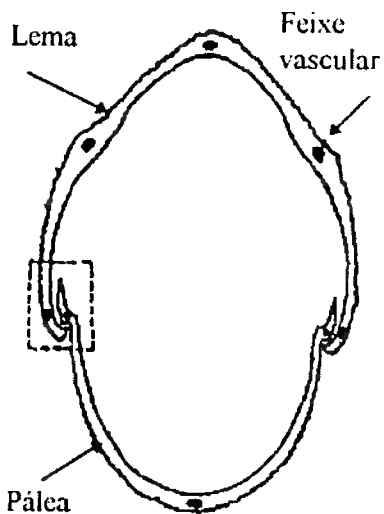


Figura 2-10 - Seção da parte central da casca de arroz [2]

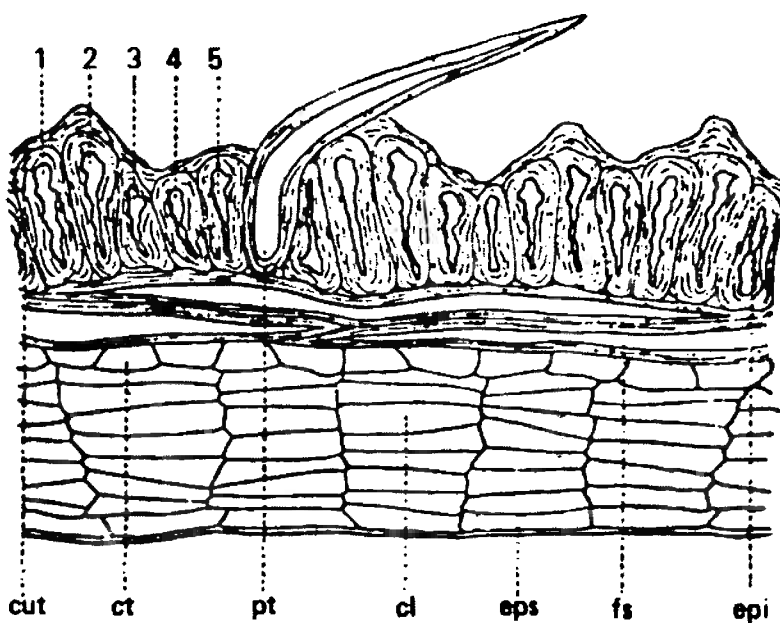
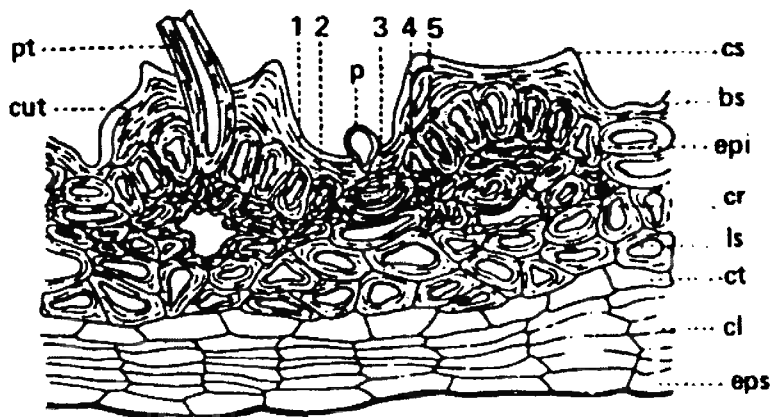


Figura 2-11 - Seção transversal do lema [2]

[segundo Heim de Balzac; ampliação original 400X (superior) e 300X (inferior)]. Superior: seção transversal; inferior: seção longitudinal. epi = epiderme externa; cut = cutículas; cs = ápice da cobertura silícica; bs = bandas silícicas longitudinais; pt = pêlo acoplado; p = pêlo; fs = fibras de esclerênquima; cr = células ramificadas do esclerênquima ^[2]

De acordo com a Figura 2-11 podem ser observadas quatro camadas estruturais: 1) a epiderme externa, revestida por uma cutícula células espinhosas altamente silicificadas, entre as quais são encontradas as espículas (pêlos); 2) o esclerênquima ou fibras hipodérmicas, também com paredes espessas e algo lignificadas e silicificadas; 3) células do parênquima esponjoso; e 4) epiderme interna com células geralmente isodiamétricas. As fibras da casca possuem um comprimento médio de 0,56 mm, enquanto as fibras de palha de cereais possuem 1,48 mm e as do pinho de folha longa possuem 3,7 mm ^[2].

2.3.3. Composição

A embalagem do grão de arroz é muitas vezes citada como a “opala biogênica”. A estrutura química da casca de arroz, contendo sílica amorfa ligada à água, se assemelha à da opala, o que lhe confere propriedades interessantes ^[19].

A casca do arroz é composta fundamentalmente por celulose (~30%), pentosanas (~20%), lignina (~20%), cinzas (~20%), e ainda pequenas quantidades de proteínas (~3%) e gorduras (~2%). O componente predominante das cinzas é sílica (94%-96%) . A absorção de sílica é passiva em todos os cereais, exceto no arroz, ou seja, as plantas absorvem água do solo que é na realidade uma solução com vários sais minerais. Esta solução contém um certo nível de sílica solúvel, e esta sílica é assimilada pela planta junto com a água. Como as plantas não possuem um sistema de eliminação, tudo o que é absorvido deve ser depositado na planta. O arroz, no entanto, é diferente. Ele consome sílica (isto é, assimila mais sílica que o

calculado a partir da absorção da solução aquosa). Essa sílica é depositada em grande parte na casca ^[20].

Tabela 2-6 - Composição aproximada da casca e da palha de arroz (peso, material seco)

	Casca de arroz ^[21]	Casca de arroz ^[22]	Palha de arroz ^[22]
Matéria volátil	66,1	63,52	65,47
Carbono fixo	13,5	16,22	15,86
Cinza	20,4	20,26	18,67

2.3.4. Aplicações

A necessidade de se inovar em aplicações da casca de arroz é análoga a da palha de arroz. Os problemas encontrados no uso ou disposição delas, no entanto, variam de país para país e de localidade para localidade, dependendo do tipo, tamanho e localização das empresas beneficiadoras de arroz.

São exemplos de aplicações: combustíveis, como agentes pigmentadores, em refratários, como materiais abrasivos, em materiais de construção, em polpas celulósicas, dentre outros usos.

2.4. COMPÓSITOS

2.4.1. Introdução

A evolução das tecnologias desenvolvidas pelo ser humano é fortemente dependente da disponibilidade de materiais com propriedades e desempenho adequados^[23].

A confecção de qualquer artigo pressupõe a existência de um material que possa ser utilizado em sua produção, atendendo a requisitos técnicos, econômicos e, mais recentemente, ecológicos. A conjugação de materiais diferentes possui

exemplos nos mais diversos setores das atividades humanas e é utilizada desde os primórdios da humanidade.

O desenvolvimento de processos para a obtenção de matérias-primas básicas como o fenol e o formaldeído e de resinas, principalmente as termofixas, foi a solução não apenas para as peças necessárias para a indústria da eletricidade mas também para muitos outros segmentos industriais. Anos mais tarde ocorreu a inversão no desenvolvimento dos materiais conjugados: ao invés da procura de resinas aglomerantes para materiais particulados ocorreu a procura de materiais particulados para servirem de cargas e de reforços para as resinas em uso ^[1].

A utilização de materiais conjugados em geral, entre os quais o de cargas e reforços em materiais poliméricos, levou ao conceito de materiais compósitos.

2.4.2. Materiais Compósitos

O estudo dos materiais conjugados como tal entrou em evidência na segunda metade do século XX. Atualmente reserva-se a esta classe de materiais compostos a denominação de “materiais compósitos”, ou simplesmente “compósitos” ^[1].

HAAGE^[23] apresenta uma discussão a respeito da definição de compósitos, relacionada a divergências encontradas na literatura, relacionadas à dimensão dos diferentes constituintes de um compósito. Considera que materiais contendo substâncias discretas com dimensões atômicas ou mesmo fases distintas em sua estrutura não podem ser considerados como compósitos. As dimensões dos componentes de um compósito deve ser de ordem macroestrutural, ou seja dimensões muito maiores que o nível microscópico (ligas metálicas, por exemplo) ou microestrutural (fases diferentes em um material, como o caso da cementita e da ferrita em aços, ou de cristalitos em polímeros cristalinos). O autor citado apresenta a seguinte definição:

“Materiais compósitos são sistemas de materiais constituídos pela mistura ou combinação de dois ou mais macroconstituintes diferindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente insolúveis entre si”^[23].

Esta definição permite diferenciar polímeros aditivados de compósitos poliméricos.

As propriedades de um polímero podem ser modificadas pela adição de materiais conhecidos como aditivos, que o tornarão mais adequado ao uso previsto. Os aditivos são geralmente classificados pela função a que se destinam, como estabilizantes, corantes, antioxidantes, retardantes de chama, antimicrobiais, entre outros. De modo geral são considerados polímeros aditivados os polímeros que recebem aditivação adicional para atender a solicitações consideradas especiais, podendo ser citado como exemplo o caso de resinas estabilizadas ao calor ou à oxidação que recebem quantidades de estabilizantes maiores que as resinas consideradas como de uso geral ^[1].

Entre os aditivos utilizados em plásticos estão as cargas e os reforços. Por cargas e reforços entende-se ingredientes sólidos em geral, que diferem em sua constituição e estrutura da matriz polimérica ^[1]. Tais ingredientes levam à formação de compósitos na conceituação apresentada anteriormente. Estabilizantes, corantes, antioxidantes e outros ingredientes não formam, em geral, compósitos pela definição apresentada.

2.4.2.1. Cargas e reforços para termoplásticos

A adição de “materiais de enchimento”, tradução literal do termo alemão “Füllstoffen”, ou simplesmente “enchimentos” do inglês “fillers”, em termoplásticos, termofixos ou em elastômeros não se destina apenas ao barateamento do polímero. Com os “materiais de enchimento” também são modificadas as propriedades de processamento e de aplicação dos materiais^[24].

O crescimento no uso de materiais termoplásticos carregados no início da década de 1980 pode ser avaliada pelo fato de que seu consumo aumentou 25,9% em 1983, enquanto o consumo global de termoplásticos teve um aumento de apenas 15%^[25].

No entanto, a diferenciação entre cargas e reforços apresenta dificuldades. Em geral deveriam ser considerados como reforços os ingredientes que melhorem a resistência à tração (módulo de elasticidade e resistência à ruptura) de um material, e como cargas os ingredientes que reduzem tais propriedades. Um simples aumento da rigidez no material não deveria ser indicado, do ponto de vista técnico, como reforço^[1].

Esta dificuldade em diferenciar os conceitos de carga e de reforço está relacionada aos efeitos que os materiais de enchimento produzem no composto resultante. Estes efeitos dependem de vários fatores característicos dos materiais empregados e dos tratamentos a que são submetidos antes ou durante a sua incorporação à matriz polimérica, e em certa extensão ao processo de produção do compósito^[25].

2.4.2.2. Características das cargas e reforços

Não existe um consenso normatizado para a definição e delimitação do que sejam as cargas e os reforços. A utilização de uma denominação ou outra e as delimitações referentes a cada conceito são definidos no escopo dos trabalhos. No entanto a grande maioria dos autores utiliza o aumento no módulo de elasticidade em tração e em flexão, o aumento na resistência à ruptura em tração e, em menor grau, o aumento na resistência ao impacto como efeitos necessárias para que um material seja considerado como reforço

Neste texto serão utilizadas as definições dadas por GODLEWSKI^[26] para cargas e para reforços:

“**cargas** são materiais utilizados com o objetivo de aumentar a rigidez, a dureza, a estabilidade de forma ao calor e menor contração na moldagem das peças”;

“**reforços** são materiais utilizados com o objetivo de melhorar a resistência à tração, o módulo de elasticidade, o escoamento sob carga e a tenacidade do compósito em relação ao polímero base utilizado”.

Deve-se sempre ter em mente que cargas e reforços não alteram apenas algumas propriedades do polímero base, mas a grande maioria delas, com o que se justifica, no estudo de materiais, considerar os compósitos como materiais diferentes dos materiais de partida. O conjunto das propriedades depende do sistema como um todo, das características individuais de cada componente e de suas interações.

2.5. MÉTODOS DE POLPAÇÃO

2.5.1. Introdução

Entende-se por polpação o processo utilizado para transformar a madeira em uma massa de fibras individualizadas e consiste na ruptura das ligações entre fibras no interior da estrutura do material, onde a separação de fibras pode ser química ou mecanicamente ou a combinação dos dois métodos e o tipo de produto que se deseja determina o processo a usar. O rendimento de uma polpação calcula-se dividindo a massa de polpa pela massa de material (madeira, palha, etc.)

Inicialmente, havia apenas dois métodos de romper as ligações e liberar as fibras:

- mecânico: utiliza energia mecânica, com pouco ou nenhuma substância química. Seu rendimento é alto e atinge faixas em torno de 90 a 99%. Consome pouca energia e é geralmente utilizado na fabricação de papéis. Dividem-se, basicamente, em dois processos:

- i. Desfibramento: toretes de madeira são forçados contra uma pedra em revolução que possui superfície abrasiva. É o chamado Processo Mecânico Convencional.
 - ii. Refinação: cavacos de madeira são lançados entre dois discos metálicos de superfícies abrasivas, sendo que um deles em revolução. Chamado de Processo Mecânico de Refinador e é mais versátil com respeito à matéria prima.
- químico: utiliza produtos químicos e calor para dissolver lignina e a celulose permanece quase intacta, uma fração de polioses permanece na polpa. Os processos mais comuns são o Kraft, Organossolve e Soda, discutidos a seguir.

Entretanto, visando a aprimoração dos processos citados acima e também da polpação de uma forma geral, foram desenvolvidos processos híbridos entre os dois citados. São eles: químiomecânico (rendimento na faixa de 85 a 95%), termomecânico (rendimento entre 80 a 90%) e semiquímico (rendimento entre 65 a 85%) [26].

2.5.2. PROCESSO KRAFT

2.5.2.1. Introdução

O processo kraft (também conhecido como processo de polpação kraft ou sulfato) foi criado por Carl F. Dahl em 1879 e consiste numa tecnologia de polpação de rendimento muito alto (acima de 90%). O processo envolve o tratamento do material com uma mistura de Hidróxido de Sódio (NaOH) e Sulfeto de Sódio (Na₂S) que são responsáveis por quebrar as ligações entre a lignina e a celulose. Seu nome se dá à tradução do alemão *kraft* que significa poder, força e é o processo industrial mais utilizado no mundo desde meados de 1940. No processo são utilizados

digestores que suportam altas pressões e que podem produzir cerca de 1.000 toneladas de polpa por dia [27].

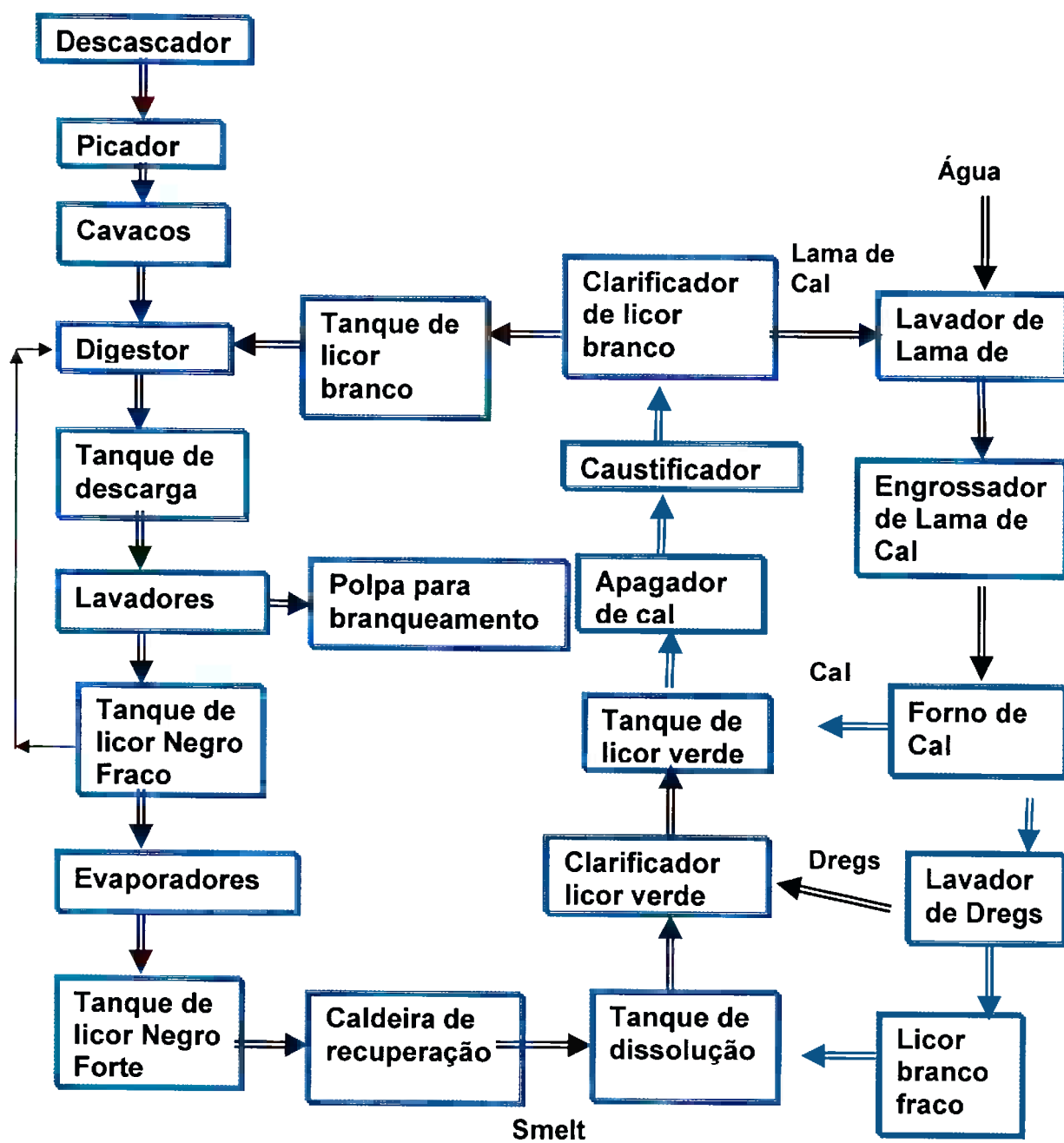
As vantagens do processo Kraft são

- Ótimo rendimento
- Ciclos de cozimento mais curtos que o da soda
- Polpa pode ser branqueada a altos níveis de alvura
- Produz polpa de alta resistência
- Produz subprodutos importantes (tall oil e terebintina)
- Eficiente sistema de recuperação dos reagentes

Já as desvantagens são:

- Alto custo de investimento
- Inevitável poluição odorífica
- Baixa alvura da polpa
- Alto custo de branqueamento

2.5.2.2. Operação

Figura 2-12 Fluxograma do processo Kraft ^[26]

No processo, o líquido utilizado no cozimento, chamado de licor branco, é composto principalmente por soda cáustica (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). O ataque em meio alcalino (decorrente do uso da soda) causa uma ruptura em ligações específicas da lignina, molécula química responsável pela rigidez estrutural da árvore e que dá a cor marrom característica. Nem toda a lignina é removida neste processo, daí a permanência da cor marrom na massa à saída do digestor.

Com o decorrer do processo, o licor branco passa a licor negro e é removido do digestor. O licor negro consiste basicamente de material inorgânico (produtos químicos utilizados) e material orgânico (lignina e outros componentes do material dissolvido e carboidratos). Por razões econômicas e ambientais, o licor negro precisa ser recuperado pelo sistema de recuperação química. Esse sistema consiste em queimar o material orgânico para gerar energia e converter material inorgânico inativo em material de cozimento ativo. O licor negro é retirado da polpa em sistemas de lavagem de polpa marrom. Este licor negro fraco é engrossado pela retirada de água em sistemas de evaporação. O licor negro resultante chamado de forte é então queimado em caldeira, chamada de caldeira de recuperação. O calor gerado pela incineração do licor negro forte é usado para produzir vapor super aquecido e este vapor é utilizado na polpação (cozimento) e na fabricação do papel e ainda para produzir energia elétrica ^[28].

O branqueamento é necessário, pois a coloração escura nem sempre é desejada. Esse procedimento tem como objetivo atacar e remover a lignina residual, as moléculas causadoras da cor escura, mover/descolorir sujeiras e feixes de fibras e aumentar a alvura da polpa e também promover sua limpeza. A polpa é branqueada por alvejantes e os mais comuns são alvejantes. Na maioria dos casos esses oxidantes são fortemente eletrolíticos, roubam elétrons da lignina e de outras moléculas, quebrando as ligações existentes ^[28].

2.5.3. Processo Soda

2.5.3.1. Introdução

O processo Soda é um dos processos mais antigos, sendo ainda hoje muito empregado em inúmeras indústrias de celulose e papel, de pequeno e médio porte, principalmente naquelas que não dispõem de sistema de recuperação de licor do cozimento. Este processo deu origem ao processo Kraft e vem sendo tendenciosamente substituído por outros mais aperfeiçoados ^[26].

Basicamente, neste processo há a adição de hidróxido de sódio, ou soda cáustica, é um produto muito útil para deslignificação de matérias-primas vegetais, principalmente para madeiras, palhas de cereais e plantas fibrosas em geral. No processo de polpação soda o agente de deslignificação é a soda (NaOH). A introdução de sulfeto de sódio no processo Kraft possibilitou diminuir a carga alcalina e melhorar as características da celulose, mas implica num odor muito forte e desagradável devido ao enxofre ^[29].

O processo soda apresenta a desvantagem de baixos rendimentos e qualidade inferior da polpa celulósica em relação ao processo kraft. Essas desvantagens são atribuídas ao tempo de deslignificação excessivamente longo e às altas temperaturas e às altas concentrações de soda necessárias para a produção de polpas que possam ser branqueadas. Porém, esse processo seria uma excelente solução de substituição ao kraft, caso conseguissem melhorias na taxa de deslignificação, no rendimento e na qualidade da polpa.

Para que esse processo de polpação tenha viabilidade econômica, a soda que reagiu com as fibras celulósicas, deve ser recuperada. Além disso, a obtenção de energia térmica proveniente da incineração dos compostos orgânicos contidos no licor negro, visa reduzir o consumo energético, tornando menores os custos de produção. A inexistência de um sistema de recuperação neste processo, e a conseqüente descarga do licor negro em rios significariam desperdiçar combustível e reagentes, além de provocar poluição no meio ambiente ^[29].

2.5.3.2. Operação

Esse processo consiste em adicionar soda cáustica em proporções de 1% a 15% em massa no banho de forma que ela será o agente de deslignificação e sua eficiência é muito alta em fibras vegetais como a madeira, palhas de cereais como o trigo e o arroz e plantas fibrosas. Dessa forma, até mesmo a permanência do material no banho com hidróxido de sódio a temperatura ambiente é suficiente para se conseguir uma polpação interessante. Claro que o inconveniente, nesse caso, é o tempo tomado e, portanto, os processos de polpação Soda são geralmente realizados sob temperaturas altas, com alguma agitação e pressão mais altas que a atmosférica, em fornos auto-clave, por exemplo



Figura 2-13 - Forno auto-clave

2.5.4. Processo Organossolve

2.5.4.1. Introdução

Sabe-se que o processo Kraft é o mais utilizado devido a suas vantagens em relação aos demais processos existentes, mas mesmo assim há diversas desvantagens no processo que não o tornam unanimidade. Com essa análise, foi desenvolvido o processo Organossolve, fazendo com que os principais pontos negativos do processo Kraft fossem amenizados. Sua primeira aplicação foi em 1992 utilizando o metanol.

O desenvolvimento desse processo teve como objetivos:

- não emissões de odores fortes e desagradáveis, sendo livre de enxofre
- condições de polpação que não degradem a celulose e as hemiceluloses dissolvidas
- ser capaz de solubilizar a maior parte de lignina com pouca perda de celulose e hemicelulose
- não causar problemas ambientais
- ter um eficiente e simples sistema de recuperação química
- possibilidade de recuperar subprodutos importantes
- a qualidade da polpa deveria ser pelo menos a mesma daquela obtida no processo Kraft
- a polpa deveria ser alvejada sem o uso de materiais com cloro
- a taxa de polpação deveria ser alta
- o consumo de energia deveria ser relativamente baixo

Em geral, a resistência das polpas do processo organossolve é inferior àquelas provenientes do processo Kraft. Entretanto, ela pode ser melhorada com tratamento com soluções aquosas de sais inorgânicos ou solventes orgânicos ^[30].

Um problema do processo é que a recuperação de solventes de alto custo a altas temperaturas era necessário em alguns processos. Uma outra questão levava em conta as condições de solubilidade da lignina.

2.5.4.2. Operação

Procedimento semelhantes àqueles mencionados anteriormente, mas com adição de produtos orgânicos químicos. Foram vários já testados, mas apenas processos que usam álcoois alifáticos ou peroxiácidos orgânicos conseguiram resultados satisfatórios.

Os problemas mais pertinentes no processo Organossolve é a qualidade da polpa, que é tipicamente mais baixa que a qualidade daquela obtida no processo Kraft e a recuperação de solvente. Solventes orgânicos são mais caros que os produtos químicos inorgânicos usados no processo Kraft. Dessa forma, eles têm que ser recirculados a altas taxas de recuperação ^[31].

Não há nenhum tipo de processo Organossolve capaz de satisfazer todos os requerimentos para ser capaz de substituir o processo Kraft. O processo Organossolve ASAM, que produz a polpa de melhor qualidade, é um processo Sulfato modificado e, por isso, contém enxofre ^[32].

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Preparação dos materiais

A empresa que forneceu as cascas de arroz é a Tecblas Indústria e Comércio de Plásticos Ltda. de Porto Alegre e elas estavam *in natura*, apenas secas. Foram separadas duas amostras com 2kg cada para haver a polpação pelo processo Soda.

Para a polpação pelo processo Soda, foi usada uma solução aquosa com 6%, em massa, de NaOH.

3.2. Procedimentos

As amostras de 2kg de cascas de arroz foram postas em dois recipientes que já continham a solução com NaOH com a proporção indicada anteriormente (6% em massa) para, então, ter início o processo de polpação. Com esses dois recipientes, foram realizados dois métodos distintos para se analisar a eficiência de cada processo:

- 1 – Solução e material em repouso por 24 horas
- 2 – Solução fervendo a temperatura ambiente por uma hora e meia

Após a polpação, foi necessário o uso de um agitador para poder separar as fibras melhor. Dessa forma, foi utilizado um liquidificador para tal tarefa.

3.3. Resultados

Os resultados obtidos foram:

Tabela 3-1 - Resultados do processo de polpação Soda

	Experimento 1	Experimento 2
Massa de casca de arroz	2 kg	2 kg
Massa de polpa	0,660 kg	0,690 kg
Eficiência	33,0%	34,5%

A polpa obtida estava numa tonalidade marrom escura, foi observada na solução líquida resultante do tratamento da casca de arroz com hidróxido de sódio em diversas concentrações. Essa coloração é esperada e é devido à presença de lignina na casca do arroz. O branqueamento será feito com hipoclorito de sódio comercial (água de lavadeira, "Cândida®", ou similar). Também será verificado o branqueamento com água oxigenada (H_2O_2) a 10 volumes comercial, mas apenas para checagem.



Figura 3-1 – Amostra após a polpação



Figura 3-2 – Retirada da amostra para as posteriores análises

Pôde-se ver que na polpa obtida não havia lignina nem hemicelulose. Entretanto, era possível se verificar a existência de espículas, que nada mais são que partículas pontiagudas de sílica (SiO_2). Dessa forma, podemos concluir que a parte da polpação que envolve a dessilicação não foi a melhor possível. Contudo, o cálculo do rendimento não foi muito afetado pelo fato das espículas não terem muita influência na medida de massa.

4. CONCLUSÕES

Analisando o resultado, temos que o rendimento médio dos dois processos foi aproximadamente 30% e isso é considerado satisfatório, pois o rendimento do processo Soda varia de 45 a 55%. Essa diferença é rapidamente justificada devido às condições operacionais (materiais, ambiente, preparação de amostras, etc.) estarem muito distantes do necessário para se obter um bom rendimento. A polpa obtida foi consistente e suficiente para análise posterior dela e pode-se dizer que a parte experimental referente ao processo de polpação Soda foi melhor que o esperado.

Para aplicação no Polipropileno, o processo escolhido seria uma razoável opção, pois o processo Soda consegue gerar uma qualidade de polpa consideravelmente aceitável e custo relativamente baixo comparado aos outros processos. Entretanto, considerando a qualidade da polpa, a eficiência e a conservação ambiental, uma melhor opção seria optar por um dos outros dois métodos citados neste trabalho: o Kraft e o Organossolve.

Vale lembrar que após a polpação, as fibras deverão ser branqueadas de forma a obter uma coloração mais versátil e, então, incorporadas ao Polipropileno. A incorporação será feita em extrusora (mono- ou dupla-rosca, pois não há diferença significativa entre os resultados).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] STEUDNER, S. H.; **Aproveitamento de resíduos da rizicultura (casca do arroz) em compósitos a base de polipropileno**. 2004. 49p. Tese (Mestrado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004
- [2] HUSTON, D.J. Rice hulls. In: HOUSTON D.F.(Ed). **Rice: chemistry and technology**. Saint Paul: American Association of Cereal Chemists, [c1972]. cap 12, p. 301 a 352.
- [3] Worldwide Fund for Nature (WWF). **Desenvolvimento Sustentável**. Disponível em: <http://www.wwf.org.br> . Acesso em Out. 2008
- [4] BRADY, G.S.; CLAUSER, H.R.; VACCARI, J.A. **Materials handbook**. 4.ed. , New York: McGraw Hill;1940.
- [5] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Disponível em: <http://www.fao.org>. Acesso em Out. 2008
- [6] JULIANO, B.O. The rice caryopsis and its composition. In: HOUSTON D.F.(Ed.). **Rice: chemistry and technology**. Saint Paul: American Association of Cereal Chemists, [c1972]. cap 2, p. 17-74.
- [7] International Rice Research Institute (IRRI). **Statistics**. Disponível em <http://beta.irri.org/statistics/> . Acesso em Out. 2008
- [8] FERREIRA, Carlos Magri; YOKOYAMA, Lidia Pacheco. **Cadeia produtiva da cultura do arroz na Região Centro-Oeste**. Brasília: Embrapa Produção de Informações; Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 1999. 110 p.
- [9] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Disponível em <http://www.ibge.gov.br/>. Acesso em Out. 2008

- [10] Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em Out. 2008
- [11] Secretaria de comércio exterior (SECEX). Disponível em: www2.desenvolvimento.gov.br/sitio/secex/. Acesso em Out. 2008
- [12] Arroz Brasileiro. **Interarroz**. Disponível em: <http://www.arroz.agr.br/site/interarroz/index.php> . Acesso em Out. 2008
- [13] Paavilainen, L.. **European prospects for using non-wood fibers**, Pulp Paper Int. 40(6):61(1998)
- [14] Central Pulp & Paper Research Institute (CPPRI). Disponível em: <http://www.cppri.org.in> . Acesso em Out. 2008
- [15] Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária (Embrapa). **Sistemas de cultivo**. Disponível em: <http://www.cnpaf.embrapa.br/>. Acesso em Out 2008
- [16] Hurter, R., Riccio, F.: **Why CEO's don't want to hear about non-woods - or should they?**, TAPPI Proc. North American Non-wood Fiber Symposium, Atlanta, GA, p.1 (1998)
- [17] Watson, P.A., Bicho, P.A. and Stumborg, M.A.: **Wheat straw: a viable fiber source for Canada?**, Pulp & Paper Canada 99(12):46(1998)
- [18] SILVA, P.J. **Estudo cinético da deslignificação etanol-água da casca de arroz e da plopa celulósica**. 1997. 107p. Tese (Doutorado) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 1997
- [19] OLIVIER, P.A. **The rice hull house**. Disponível em: <http://www.esrla.com/pdf/The%20Rice%20Hull%20House2.pdf>. Acesso em: Ago. 2008

- [20] HOSENEY, R.C. **Principles of cereal science and technology**. 2.ed. American Association. of Cereal Chemists. Saint.Paul: Minnesota, 1994
- [21] MANSARAY, K.G.; GHALY, A.E. **Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere**. Bioresource Technology, v. 65, n. 1-2, p. 13-20, jul/aug. 1998.
- [22] JENKINS, B.M. et al. **Combustion properties of biomass**. Fuel Processing Technology, v. 54, n. 1-3, p. 17-46, 1998.
- [23] HAAGE JR., E. **Materiais compósitos: uma necessidade de conjugação de propriedades**. Engenharia de Materiais, n.1, Campinas, p. 22-25, maio/junho/julho 1989.
- [24] MOUNTSIER JR., S.R., GITTER, A.J. **Functional inorganic pigments for use as reinforced plastic fillers**. In: ANNUAL MEETING OF THE REINFORCED PLASTICS, 13,,Illinois, 1958. Proceedings. Illinois: The Society of the Plastics Industry, 1958.
- [25] GODLEWSKI, R.E., HEGGS, R.P. **Coupling agents**. In: LUTZ JR, J.T., DECKER, M. (Ed.). **Thermoplastic polymer additives**. New York: s.n., 1989. 523p.
- [26] FOELKEL, C.E.B.; BARRICHELO,L.E.G. **Tecnologia de celulose e papel**. Piracicaba: ESALQ, 1975. 207p.
- [27] Biermann, Christopher J. (1993). **Essentials of Pulping and Papermaking**. San Diego: Academic Press, Inc.
- [28] Hsieh, Jeffery S.; Smith, Jason B.. **"Second Critical Solids Black Liquor Scaling"**. Pulp and Paper Engineering, School of Chemical Engineering, Georgia Institute of Technology, 2007

[29] SILVA Jr., F. G. **Conversão do processo kraft em soda – DDA** (sal disódico de 1,4-dihidro-9,10-dihidroxiantraceno) para madeira de eucalipto. 1994. 172 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

[30] Young RA (1994) **Comparison of the properties of chemical cellulose pulps.** Cellulose 1(2): 107-130

[31] Vedernikov D & Deineko I (1994) **Lignin model compounds conversions under oxygenorganosolv delignification conditions.** Third European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, p 226-227. (ABIPST 66:10000(AC))

[32] Faix O, Jakab E, Fuchs K, Patt R, Till F & Szekely T (1990) **Thermal behaviour of ASAM waste liquors.** Paperi Puu 72(3): 239-247