



UNISINOS

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS
CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS DE CINZA DE CASCA DE ARROZ EM
MATRIZ EPÓXI**

IARA JANAÍNA FERNANDES

São Leopoldo, Fevereiro de 2015.

IARA JANAÍNA FERNANDES

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS DE CINZA DE CASCA DE ARROZ EM
MATRIZ EPÓXI**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes

Co-Orientador: Prof.^a. Dr.^a. Tatiana Louise Avila de Campos Rocha

Banca examinadora: Prof. Dr. Marly A. Maldaner Jacobi

Prof.^a. Dra. Feliciane A. Brehm

Prof. Dr. Willyan H. Carreira

São Leopoldo, Fevereiro de 2015.

F363d

Fernandes, Iara Janaína.

Desenvolvimento e caracterização de compósitos de cinza de casca de arroz em matriz epóxi / Iara Janaína Fernandes. – 2015.
168 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2015.

"Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes ; co-orientador: Profa. Dra. Tatiana Louise Avila de Campos Rocha."

1. Resíduo sólido. 2 Cinza de casca de arroz. 3. Reciclagem.
4. Epóxi. 5. Carga. 6. Compósitos. I. Título.

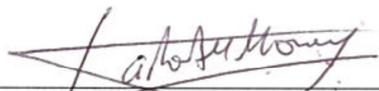
CDU 624

IARA JANAINA FERNANDES

**“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPÓSITOS DE CINZA DE CASCA DE ARROZ EM
MATRIZ EPÓXI”**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

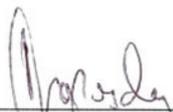
Aprovada em 25 de fevereiro de 2015



Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes
Orientador – UNISINOS

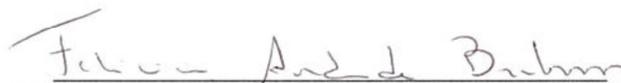


Prof.^a Dr.^a Luciana Paulo Gomes
Coordenadora do PPGEC/UNISINOS



Prof.^a Dr.^a Tatiana Louise Avila de Campos Rocha
Coorientadora – UNISINOS

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Feliciane Andrade Brehm - UNISINOS



Prof.^a Dr.^a Marly Antonia Maldaner Jacobi - UFRGS



Prof. Dr. Willyan Hasenkamp Carreira - UNISINOS

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Carlos Moraes por toda orientação, incentivo e paciência. Muito obrigada pelas conversas, conselhos e por estar sempre disposto a escutar e auxiliar. Obrigada também pelo incentivo profissional, pela amizade e por ser um exemplo para todos que o rodeiam. À Professora Tatiana Rocha pela permanente orientação e suporte prestados em todo o desenvolvimento da pesquisa, por todos os momentos de dúvidas solucionadas e pela segurança passada. Muito obrigada, sua ajuda foi fundamental para que conseguisse desenvolver este trabalho.

À empresa ARTECOLA, onde parte deste trabalho foi desenvolvido. Ao Ramon Santos, pela dedicação e por toda ajuda despendida na etapa que foi desenvolvida na empresa.

A todos que fazem parte do Núcleo de Caracterização de Materiais (NucMat) pela companhia e auxílio constantes. À Daiane Calheiro pelo companheirismo e ajuda em todos os momentos. Ao Professor Walter Fontana pelo auxílio na fabricação do molde. À Amanda Kieling por ter me incentivado sempre a seguir na pesquisa. À Feliciane, Cynthia e Regina por todo auxílio e incentivo prestados. E principalmente às bolsistas que ajudaram, participaram e acompanharam este trabalho, Emanuele, Roxane e Vanessa.

Aos técnicos dos laboratórios da UNISINOS, especialmente à Michele do ITT Fóssil, à Alini do LCVMat, ao Éder, Jacson e Diego do LAMEF, ao Lucas do Laboratório de Ensaios Mecânicos, ao Maurício, Rodrigo e Felipe do LMC, ao Eduardo e Manuela do ITT Fuse, por toda a ajuda e tempo consumidos na realização de ensaios ou preparação de amostras, muito obrigada.

Aos professores do PPGEC, pelos conhecimentos passados. Também aos colegas do mestrado, principalmente à Elenize pelo convívio diário, amizade e trocas de experiências.

Ao Tiago, por toda ajuda, incentivo, companheirismo, amizade, amor, paciência e pelas horas demandadas me auxiliando. Aos meus familiares, em especial minha mãe, Madalena, que sempre me apoiaram e incentivaram em todos os momentos. Obrigada.

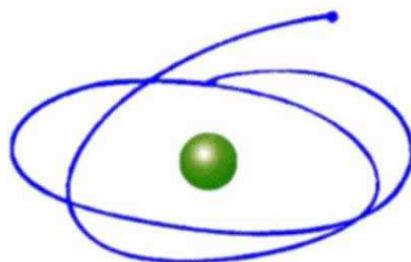
À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos e a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho, muito obrigada!

"O futuro não é um lugar onde estamos indo, mas um lugar que estamos criando. O caminho para ele não é encontrado, mas construído e o ato de fazê-lo muda tanto o realizador quanto o destino."

Antoine de Saint-Exupéry

FONTES DE FINANCIAMENTO DA PESQUISA

A realização deste trabalho foi possível com o apoio das seguintes fontes financiadoras:



C A P E S

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior



FAPERGS

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul



Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 24 |
| 1.1 JUSTIFICATIVA..... | 26 |
| 1.2 OBJETIVOS..... | 28 |
| 1.2.1 Objetivo Geral..... | 28 |
| 1.2.2 Objetivos Específicos..... | 28 |
| 1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA..... | 28 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 30 |
| 2.1 O CICLO PRODUTIVO DO ARROZ..... | 30 |
| 2.1.1 Subprodutos, Coprodutos e Principais Aplicações | 34 |
| 2.1.2 Uso da Casca de Arroz como Biomassa | 36 |
| 2.1.3 Condições de Queima | 38 |
| 2.2 CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA) | 39 |
| 2.2.1 Características da CCA | 40 |
| 2.2.2 Beneficiamento e Purificação da CCA | 42 |
| 2.2.3 Aplicações da CCA..... | 47 |
| 2.3 SÍLICA | 49 |
| 2.3.1 Processos de Obtenção da Sílica..... | 52 |
| 2.3.2 Aplicações da Sílica | 54 |
| 2.4 POLÍMEROS | 55 |
| 2.5 COMPÓSITOS..... | 59 |
| 2.6 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS | 59 |
| 2.6.1 Uso da CCA em Compósitos Poliméricos | 61 |
| 2.6.2 Compósitos Poliméricos Epóxi/Sílica e Suas Aplicações..... | 64 |
| 2.6.2.1 Aplicação como Revestimento..... | 65 |
| 2.6.2.2 Aplicação no Encapsulamento de Semicondutores..... | 66 |
| 2.6.3 Exemplos de Avaliação de Compósitos Epóxi/Sílica | 69 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 71 |
| 3.1 MATERIAIS | 71 |
| 3.1.1 Resina epóxi, Endurecedor, Agente de Acoplamento e Desmoldante..... | 71 |
| 3.1.2 Cinza de casca de arroz (CCA) e Sílicas..... | 72 |
| 3.2 MÉTODOS..... | 72 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.2.1 | Etapa 1 – Beneficiamento das CCAs..... | 75 |
| 3.2.1.1 | Segregação Granulométrica da CCA Grelha | 76 |
| 3.2.1.2 | Moagem da CCA Grelha Segregada..... | 76 |
| 3.2.1.3 | Lixiviação Ácida/Testes | 77 |
| 3.2.2 | Etapa 2 – Caracterização das CCAs e das Sílicas | 77 |
| 3.2.2.1 | Distribuição Granulométrica (DG) | 77 |
| 3.2.2.2 | Massa Específica (ME)..... | 78 |
| 3.2.2.3 | Área Superficial Específica (BET) | 78 |
| 3.2.2.4 | Perda ao Fogo (PF) | 78 |
| 3.2.2.5 | Carbono Total (CT) | 79 |
| 3.2.2.6 | Análise Química (FRX) | 79 |
| 3.2.2.7 | pH..... | 80 |
| 3.2.2.8 | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 80 |
| 3.2.2.9 | Análise Termogravimétrica (ATG) | 81 |
| 3.2.2.10 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 81 |
| 3.2.2.11 | Difração de Raios-X (DRX) | 82 |
| 3.2.3 | Etapa 3 – Determinação dos Parâmetros de Desenvolvimento | 82 |
| 3.2.4 | Etapa 4 – Preparação e Moldagem dos Compósitos..... | 83 |
| 3.2.4.1 | Tratamento da Carga com Agente de Acoplamento..... | 83 |
| 3.2.4.2 | Preparação das Misturas | 84 |
| 3.2.4.3 | Moldagem e Cura..... | 84 |
| 3.2.5 | Etapa 5 – Avaliação das Propriedades dos Compósitos | 85 |
| 3.2.5.1 | Viscosidade..... | 85 |
| 3.2.5.2 | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 86 |
| 3.2.5.3 | Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 86 |
| 3.2.5.4 | Análise Termogravimétrica (ATG) | 87 |
| 3.2.5.5 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 87 |
| 3.2.5.6 | Ensaio Mecânicos..... | 87 |
| 3.2.5.7 | Absorção de Água..... | 88 |
| 4 | APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 91 |
| 4.1 | BENEFICIAMENTO DAS CCAs POR LAVAGEM ÁCIDA | 91 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO DA CCA E SÍLICA..... | 96 |
| 4.2.1 | Tamanho de Partícula e Distribuição Granulométrica (DG)..... | 96 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.2.2 | Massa Específica (ME) e Área Superficial Específica (BET) | 98 |
| 4.2.3 | Análise Química (FRX), Perda ao Fogo (PF), Carbono Total (CT) e pH | 99 |
| 4.2.4 | Densidade específica dos grupos silanóis | 101 |
| 4.2.5 | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... | 102 |
| 4.2.6 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 104 |
| 4.2.7 | Difração de Raios-X (DRX)..... | 107 |
| 4.2.8 | Análise Termogravimétrica (ATG)..... | 108 |
| 4.3 | DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DESENVOLVIMENTO | 110 |
| 4.4 | AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS | 112 |
| 4.4.1 | Viscosidade | 112 |
| 4.4.2 | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... | 115 |
| 4.4.3 | Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) | 120 |
| 4.4.4 | Análise Termogravimétrica (ATG)..... | 126 |
| 4.4.5 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 131 |
| 4.4.6 | Ensaio Mecânicos | 136 |
| 4.4.6.1 | Resistência à Tração | 136 |
| 4.4.6.2 | Avaliação da Fratura do Ensaio de Resistência à Tração..... | 140 |
| 4.4.6.3 | Resistência à Flexão | 144 |
| 4.4.7 | Absorção de Água..... | 148 |
| 5 | CONCLUSÃO..... | 151 |
| 5.1 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 151 |
| 5.2 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 152 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 155 |
| | APÊNDICES | 167 |
| | APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES | 169 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 – Área e rendimentos para o arroz em casca. | 31 |
| Tabela 2 – Composição química de CCA (%), obtidas por diferentes pesquisadores. | 41 |
| Tabela 3 – Diferentes estudos mostrando metodologias de tratamentos por lixiviação ácida. | 44 |
| Tabela 4 – Processo de fabricação de diferentes tipos de sílica. | 53 |
| Tabela 5 – Pesquisa de palavras-chave realizada em Janeiro de 2015. | 62 |
| Tabela 6 – Pesquisa da formulação de EMC de patentes registradas. | 68 |
| Tabela 7 – Descrição dos materiais utilizados neste trabalho. | 71 |
| Tabela 8 – Identificação das amostras e descrição/características das cargas. | 72 |
| Tabela 9 – Ensaio realizados e suas siglas. | 73 |
| Tabela 10 – Matriz de ensaios realizados para caracterização das sílicas e CCAs. | 75 |
| Tabela 11 – Matriz de ensaios realizados para avaliação das propriedades dos compósitos. | 75 |
| Tabela 12 – Formulação dos compósitos utilizada neste trabalho. | 83 |
| Tabela 13 – Análise química (FRX) das CCAs que sofreram os processos de lixiviação ácida com os diferentes ácidos, concentrações e tempos de contato. | 93 |
| Tabela 14 – Tamanhos de partículas das CCAs e das sílicas. | 96 |
| Tabela 15 – Massa específica e área superficial específica das CCAs e das sílicas. | 98 |
| Tabela 16 – Análise química por FRX, PF, CT e pH das CCAs e das sílicas. | 100 |
| Tabela 17 – Densidades específicas dos grupos silanóis calculadas para as CCAs e sílicas. | 102 |
| Tabela 18 – Limites críticos da ATG para as amostras de CCA e sílicas. | 109 |
| Tabela 19 – Parâmetros obtidos a partir de análise de DSC das misturas. | 123 |
| Tabela 20 – Limites críticos da ATG para os compósitos. | 129 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|-----|
| Figura 1 – Maiores produtores mundiais de arroz e quantidade produzida em 2012-13. | 32 |
| Figura 2 – Aplicações da CCA. | 49 |
| Figura 3 – Arranjo estrutural da sílica: quartzo (A); cristobalita (B); tridimita (C) (esferas grandes representam Si e pequenas O). | 50 |
| Figura 4 – Tipos de SiO ₂ e suas transformações. | 51 |
| Figura 5 – Estrutura da superfície da sílica com as 3 formas de grupos silanol: geminal, isolado e vicinal. | 51 |
| Figura 6 – Mecanismo de reação entre a sílica e silanos. | 52 |
| Figura 7 – Anel epóxi. | 57 |
| Figura 8 – Obtenção da resina epóxi (DGEBA), a partir da epiclorigrina e do Bisfenol-A (difenílpropano). | 57 |
| Figura 9 – Principais etapas desenvolvidas neste trabalho. | 74 |
| Figura 10 – Molde utilizado para moldagem dos corpos de prova. | 85 |
| Figura 11 – Dimensões (mm) dos CPs para os ensaios de tração (A) e flexão (B). | 88 |
| Figura 12 – Dimensões (mm) do CP usado para o ensaio de absorção de água. | 89 |
| Figura 13 – Percentuais de redução de K ₂ O para os diferentes ácidos (Teste 1: 10g CCA/100mL – 1 hora; Teste 2: 5g CCA/100mL – 1 hora; Teste 3: 5g CCA/100mL – 2 horas). | 95 |
| Figura 14 – Aumento percentual de SiO ₂ para os diferentes ácidos (Teste 1: 10g CCA/100mL – 1 hora; Teste 2: 5g CCA/100mL – 1 hora; Teste 3: 5g CCA/100mL – 2 horas). | 95 |
| Figura 15 – Distribuição Granulométrica das CCAs e das sílicas. | 97 |
| Figura 16 – Espectro de FTIR das CCAs e das sílicas. | 103 |
| Figura 17 – MEV Sílica Cristalina (A - aumento original de 400x; B - 1000x). | 104 |
| Figura 18 – MEV Sílica Fundida (A - aumento original de 400x; B - 1000x). | 104 |
| Figura 19 – MEV CCA LF (A - aumento original de 400x; B - 1000x). | 105 |
| Figura 20 – MEV CCA LF LA (A - aumento original de 400x; B - 1000x). | 105 |
| Figura 21 – MEV CCA GSM (A - aumento original de 400x; B - 1000x). | 105 |
| Figura 22 – Formas de partículas. | 106 |
| Figura 23 – Difrátogramas das CCAs e das sílicas. | 107 |
| Figura 24 – Análise termogravimétrica das CCAs e das sílicas. | 109 |
| Figura 25 – CPs produzidos com o molde fechado e prensado. | 111 |

| | |
|--|-----|
| Figura 26 – CPs de CCA produzidos à quente, mistura líquida e cura com molde aberto.... | 111 |
| Figura 27 – CPs de sílica produzidos à quente, mistura líquida e cura com molde aberto.... | 112 |
| Figura 28 – Viscosidade das misturas (mPa.s). | 113 |
| Figura 29 – Efeito do aumento do teor de carga na viscosidade das misturas..... | 114 |
| Figura 30 – Espectro de FTIR da resina epóxi, fenólica e 0% Carga. | 116 |
| Figura 31 – Espectro de FTIR dos tratamentos 20, 40 e 60% Sílica Cristalina..... | 117 |
| Figura 32 – Espectro de FTIR dos tratamentos 20, 40 e 60% CCA LF..... | 117 |
| Figura 33 – Espectro de FTIR dos tratamentos 0% Carga antes e após a cura..... | 118 |
| Figura 34 – Mecanismos da reação de cura. | 119 |
| Figura 35 – DSC dos compósitos 20, 40 e 60% Sílica Cristalina. | 120 |
| Figura 36 – DSC dos compósitos 20, 40 e 60% Sílica Fundida. | 121 |
| Figura 37 – DSC dos compósitos 20, 40 e 60% CCA LF..... | 121 |
| Figura 38 – DSC dos compósitos 20, 40 e 60% CCA LF LA. | 122 |
| Figura 39 – DSC dos compósitos 20, 40 e 60% CCA GSM..... | 122 |
| Figura 40 – Valores da entalpia (J/g) para as diferentes cargas e percentuais de adição..... | 125 |
| Figura 41 – ATG dos compósitos 20, 40 e 60% Sílica Cristalina. | 126 |
| Figura 42 – ATG dos compósitos 20, 40 e 60% Sílica Fundida. | 127 |
| Figura 43 – ATG dos compósitos 20, 40 e 60% CCA LF. | 127 |
| Figura 44 – ATG dos compósitos 20, 40 e 60% CCA LF LA..... | 128 |
| Figura 45 – ATG dos compósitos 20, 40 e 60% CCA GSM. | 128 |
| Figura 46 – Curvas DTG dos compósitos 20, 40 e 60% Sílica Cristalina. | 129 |
| Figura 47 – MEV 20% Sílica Cristalina (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x). | 131 |
| Figura 48 – MEV 20% Sílica Fundida (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x)..... | 131 |
| Figura 49 – MEV 20% CCA LF (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x). | 131 |
| Figura 50 – MEV 20% CCA LF LA (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x)..... | 132 |
| Figura 51 – MEV 20% CCA GSM (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x). | 132 |
| Figura 52 – MEV 40% Sílica Cristalina (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x). | 132 |
| Figura 53 – MEV 40% Sílica Fundida (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x)..... | 132 |
| Figura 54 – MEV 40% CCA LF (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x). | 133 |
| Figura 55 – MEV 40% CCA LF LA (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x)..... | 133 |
| Figura 56 – MEV 40% CCA GSM (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x). | 133 |
| Figura 57 – MEV 60% Sílica Cristalina (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x). | 133 |
| Figura 58 – MEV 60% Sílica Fundida (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x)..... | 134 |
| Figura 59 – MEV 60% CCA LF (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x). | 134 |

| | |
|---|-----|
| Figura 60 – MEV 60% CCA LF LA (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x). | 134 |
| Figura 61 – MEV 60% CCA GSM (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x). | 134 |
| Figura 62 – Diferenciação entre distribuição e dispersão. | 135 |
| Figura 63 – Resistência à tração dos compósitos (MPa). | 137 |
| Figura 64 – Módulo de elasticidade dos compósitos em tração (GPa). | 138 |
| Figura 65 – Efeito do aumento do teor de carga na tensão de ruptura dos compósitos. | 139 |
| Figura 66 – Efeito do aumento do teor de carga no módulo de elasticidade sob tração dos compósitos. | 139 |
| Figura 67 – MEV da fratura de tração dos compósitos 0% Carga e 20% (aumento original de 100x). | 141 |
| Figura 68 – MEV da fratura de tração dos compósitos 40% (aumento original de 100x). | 142 |
| Figura 69 – MEV da fratura de tração dos compósitos de 60% (aumento original de 100x). | 143 |
| Figura 70 – Tensão máxima em flexão dos compósitos (MPa). | 145 |
| Figura 71 – Módulo de elasticidade dos compósitos em flexão (GPa). | 145 |
| Figura 72 – Efeito do aumento do teor de carga na tensão máxima de flexão dos compósitos. | 146 |
| Figura 73 – Efeito do aumento do teor de carga no módulo de elasticidade sob flexão dos compósitos. | 147 |
| Figura 74 – Absorção de água dos compósitos. | 148 |
| Figura 75 – Efeito do aumento do teor de carga na absorção de água dos compósitos. | 149 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Δm – Variação de Massa
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
 Al_2O_3 – Óxido de Alumínio
ASTM – American Society for Testing and Materials
ATG – Análise Termogravimétrica
BET – Área Superficial Específica Brunauer-Emmett-Teller
C – Carbono
Ca – Cálcio
CA – Casca de Arroz
 $Ca(OH)_2$ – Hidróxido de Cálcio
CaO – Óxido de Cálcio
CCA – Cinza de Casca de Arroz
CCA LF – Cinza de Casca de Arroz produzida por queima em reator de leito fluidizado
CCA LF LA – Cinza de Casca de Arroz produzida por queima em reator de leito fluidizado e lavada com ácido
CCA GSM - Cinza de Casca de Arroz produzida por queima em reator de grelha
Cd – Cádmiio
 CH_4 – Metano
CO – Monóxido de Carbono
 CO_2 – Dióxido de Carbono
Cr – Cromo
CT – Carbono Total
DG – Distribuição Granulométrica
DGEBA – Diglicidil Éter de Bisfenol-A
DRX – Difração de Raios-X
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
EMC – Epoxy Molding Compound
FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations
FAOSTAT – Food and Agriculture Organization of the United Nations: Statistics
Fe – Ferro
 Fe_2O_3 – Óxido de Ferro
FRX – Análise Química – Fluorescência de Raios-X
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
 H_2SO_4 – Ácido Sulfúrico
HCl – Ácido Clorídrico
 HNO_3 – Ácido Nítrico
K – Potássio
 K_2O – Óxido de Potássio
KOH – Hidróxido de Potássio
MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuário e Abastecimento
ME – Massa Específica
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA – Microscopia de Força Atômica
Mg – Magnésio
MgO – Óxido de Magnésio
MnO – Óxido de Manganês
Na – Sódio

Na₂CO₃ – Carbonato de Sódio
Na₂O – Óxido de Sódio
NaOH - Hidróxido de Sódio
Ni – Níquel
P – Fósforo
P₂O₅ – Óxido Fosfórico
Pb – Chumbo
PF – Perda ao Fogo
pH – Potencial Hidrogeniônico
PVC – Policloreto de Vinila
S – Enxofre
Si – Silício
SiC – Carbetto de Silício
SiO₂ – Óxido de Silício ou Sílica
SO₃ – Trióxido de Enxofre
Ti – Titânio
TiO₂ – Óxido de Titânio
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNISINOS – Universidade do Vale do Rio dos Sinos
Zn – Zinco

RESUMO

FERNANDES, I. J. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos de cinza de casca de arroz em matriz epóxi**. São Leopoldo, 2015. 168f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo. 2015.

A escassez de recursos naturais não renováveis e o aumento da poluição ambiental tem aumentado a necessidade de materiais com características específicas, e que ao mesmo tempo sejam atóxicos e sustentáveis. Neste sentido, a inserção de coprodutos, outrora resíduos industriais, em novos ciclos produtivos, contribui para minimização destas problemáticas. A casca de arroz é um resíduo amplamente gerado no Brasil e no mundo, é o principal subproduto do beneficiamento do arroz e tem sido utilizada como biomassa para geração de energia, o que reduz o impacto ambiental negativo causado pela sua destinação, porém gera grande quantidade de outro resíduo, a cinza de casca de arroz (CCA). A CCA é composta basicamente por sílica e carbono, além de outros componentes em menores quantidades. Pelo elevado teor de sílica, é um resíduo com potencial para ser transformado em coproduto para diversas indústrias. Uma aplicação importante é o uso como agente de reforço na produção de compósitos poliméricos. O polímero epóxi é um excelente material de matriz para compósitos e largamente utilizado em diferentes aplicações. Considerando que a sílica é uma das cargas mais comumente usadas em compósitos de matriz epóxi, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e avaliar compósitos de CCA como carga em matriz epóxi em comparação com sílicas comerciais. Para isso, foi realizado primeiramente o beneficiamento e preparação de CCAs oriundas de distintos processos de combustão, por métodos de segregação granulométrica, moagem e lixiviação ácida. Após, as CCAs e sílicas foram caracterizadas utilizando análises de distribuição granulométrica, massa específica, área superficial, perda ao fogo, carbono total, análise química, pH, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Depois da determinação dos parâmetros mais adequados ao desenvolvimento dos compósitos, foi realizada a preparação e moldagem dos mesmos utilizando as CCAs e sílicas nos percentuais de 20, 40 e 60%. A avaliação das propriedades dos compósitos foi realizada por meio de ensaios de viscosidade, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura, ensaios mecânicos e absorção de água. O processo de lixiviação ácida utilizado nas CCAs mostrou-se efetivo na redução ou eliminação de Fe_2O_3 , K_2O , CaO , Cl e P_2O_5 . Com relação à caracterização das cargas, várias das propriedades foram semelhantes para CCAs e sílicas, indicando a viabilidade de substituição da sílica por CCA para diversos tipos de materiais poliméricos. No entanto, as sílicas mostraram maior pureza e menor área superficial comparadas às CCAs. Quanto à produção dos compósitos, estes foram produzidos com sucesso, porém em escala laboratorial e o processo de moldagem utilizado mostrou dificuldade de remoção de bolhas para as misturas mais viscosas. Os valores obtidos para as temperaturas de transição vítrea dos compósitos após a cura foram satisfatoriamente elevados, em torno de $140^{\circ}C$, assim como as temperaturas de degradação térmica, que ficaram acima de $370^{\circ}C$ para todas as amostras analisadas. Através das análises mecânicas e absorção de água, pode-se constatar que a CCA tem comportamento semelhante ao da sílica, podendo ser substituída sem maiores adversidades. Os ensaios de MEV revelaram que houve uma boa dispersão e distribuição das cargas na matriz polimérica, e que a interface de adesão entre as partículas e a matriz foi melhor para os compósitos de cinza. No entanto, a análise de viscosidade evidenciou que a viscosidade das misturas contendo CCA aumenta exponencialmente, podendo causar problemas de processamento, dependendo da aplicação.

Palavras-chave: Resíduo sólido, cinza de casca de arroz, reciclagem, epóxi, carga, compósitos.

ABSTRACT

FERNANDES, I. J. **Development and characterization of rice husk ash reinforced epoxy composites.** São Leopoldo, 2015. 168f. Thesis (Master Degree in Civil Engineering) – Postgraduate Civil Engineering Program, Unisinos, São Leopoldo.

The scarcity of non-renewable natural resources and the increasing of environmental pollution have enlarged the need for materials with special properties, which have been at the same time non-toxic and sustainable. Regarding the inclusion of byproducts, which were industrial wastes before, into new productive processes, could minimize such problems. Rice husk is a solid waste widely generated not only in Brazil but also worldwide. It is considered the main industrial byproduct of rice manufacture and has been used as biomass for power generation, reducing the negative environmental impact caused by its disposal. Nevertheless, this application also generates large amount of another waste, named rice husk ash (RHA). RHA is basically composed by silica, carbon and other components in smaller amounts. Due to the high silica content, it is supposed to claim that this is a waste with potential to be transformed into byproduct for several industries. The use of this byproduct as a reinforcing agent for producing polymer composites could be an important application alternative. The epoxy polymer is widely used in different applications even as matrix material for composites. Considering that silica is one of the most commonly used fillers reinforced epoxy composites, this study aims to develop and evaluate RHA as filler in epoxy composites., comparing it to commercial silica. For this, it was performed the processing and the preparation of RHAs (from different combustion processes) by particle size segregation, grinding and acid leaching methods. After this stage, the RHAs and silica were characterized using particle size distribution analysis, density, surface area, loss on ignition, total carbon, chemical analysis, pH, infrared spectroscopy, thermal analysis, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction. The most appropriate parameters for the composite development were determined. The preparation and molding of composites using RHAs and silica as filler in percentages of 20, 40 and 60%wt were performed. The composites properties evaluation was performed by testing viscosity, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy, mechanical testing and water absorption. The acid leaching process used in the RHAs was effective in reducing or eliminating Fe_2O_3 , K_2O , CaO , P_2O_5 and Cl . According to the characterization results, RHAs and silica presented similar properties, indicating the feasibility of replacing the silica by RHA for different types of polymeric materials. However, the silica showed higher purity and low surface area compared to the RHAs. The composites production was successfully performed on a laboratory scale, but the molding process used showed bubbles hard removing from more viscous mixtures. The values obtained for the glass transition temperature after composites curing (around 140°C) and the thermal degradation temperature (above 370°C) were satisfactorily high for all samples. Through mechanical analysis and water absorption results, it was verified that the RHA composites presented similar behavior when compared with the silica composites. Therefore, they could be replaced with no negative aspects in terms of final product. SEM tests showed that there was a good distribution and dispersion of the fillers in the polymeric matrix. The adhesion interface between the particles and the RHA composites matrix was improved when compared with silica composites. However, the viscosity of mixtures containing RHA increased exponentially, could lead processing problems, depending on the application.

Key-words: Solid waste, rice husk ash, recycling, filler, epoxy, composites.

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de materiais com características conhecidas para fins específicos, e, ao mesmo tempo que sejam atóxicos e sustentáveis, está aumentando devido à escassez de recursos naturais não renováveis e ao aumento da poluição ambiental (YANG et al., 2004). Dessa forma, o desenvolvimento de materiais que causem menores impactos ambientais negativos tem sido indispensável na tentativa de minimizar os problemas ambientais. O uso de matérias-primas renováveis, assim como de subprodutos, outrora resíduos industriais, e materiais reciclados contribui para amenização destas problemáticas, porque extrai menor quantidade de matérias-primas do meio ambiente e promove o aproveitamento e valorização de resíduos, que seriam descartados como coprodutos.

Um exemplo disso é a utilização da cinza de casca de arroz (CCA), resíduo do processo de queima da casca de arroz. O arroz é o segundo alimento mais consumido no planeta, com demanda global que chega a 471 milhões de toneladas anuais e consumo médio per capita de aproximadamente 57kg/ano (FAO, 2012). A casca de arroz é um dos subprodutos mais expressivos do processo de beneficiamento do arroz. Representa aproximadamente, 20% da massa do grão (PANDEY et al., 2010). Esta casca é uma matéria-prima de baixo custo, baixas propriedades nutritivas, elevado teor de sílica e portanto de difícil reaproveitamento no próprio setor. Em função do alto poder calorífico, aproximadamente $16,7 \times 10^6 \text{J/kg}$, a casca de arroz tem sido utilizada como biomassa na alimentação de reatores para geração de energia e/ou vapor, o que reduz o impacto ambiental negativo causado pela destinação do resíduo, além de contribuir para a redução da dependência dos derivados de petróleo e uso de fontes renováveis (KIELING, 2009; DELLA et al., 2006). No entanto, embora a parte orgânica seja queimada durante o processo de combustão, o resíduo inorgânico, cinza de difícil degradação, apresenta grande volume e equivale aproximadamente a 20% da massa da casca e a 4% do arroz com casca. Considerando a safra de 2012, só no Brasil foram geradas quase 500 mil toneladas de cinza de casca de arroz (HOUSTON, 1972 apud POUHEY, 2006; FAOSTAT, 2014).

A CCA é composta basicamente por sílica e carbono, além de outros componentes como potássio, fósforo, cálcio e menores quantidades de magnésio, ferro e sódio (ARMESTO et al., 2002). Em função do elevado teor de sílica e de apresentar características inertes, a CCA é um resíduo com potencial para ser transformado em coproduto para diversas indústrias. Entre as principais aplicações destacam-se: fabricação de vidros e materiais

refratários, uso como material pozolânico na construção civil, produção de carbetos de silício, silicatos e sílica pura, uso como adsorvente e ainda utilização como agente de reforço para produção de compósitos poliméricos (SOLTANI et al., 2015; FOLETTTO et al., 2005). Dependendo da aplicação, podem ser necessários diferentes processos de beneficiamento e purificação, como segregação granulométrica (KIELING, 2009), moagem (CALHEIRO, 2011) ou lixiviação ácida (VAYGHAN; KHALOO; RAJABIPOUR, 2013).

A utilização da CCA como carga em materiais poliméricos vem sendo estudada em diferentes polímeros, principalmente em borrachas e termoplásticos. Diversos pesquisadores obtiveram resultados positivos ao estudar a adição ou substituição de outras cargas por CCA (FERRO; SILVA; WIEBECK, 2007; AZADI; BAHROLOLOOM; HEIDARI, 2011). As cargas ou agentes de reforço são usadas na produção de compósitos com o objetivo de proporcionar melhor estabilidade dimensional, melhorar propriedades de resistência elétrica, mecânica e ao calor, entre outras, além de enfrentar as limitações conhecidas dos polímeros, como a baixa rigidez e baixa resistência mecânica e ainda expandir suas aplicações em diferentes setores (FERRO; SILVA; WIEBECK, 2007; FU et al., 2008).

O polímero epóxi é um excelente material de matriz para compósitos, em função de suas propriedades como a boa adesão, boas propriedades mecânicas, propriedades de isolamento, baixo teor de umidade, boa resistência à temperatura, baixa retração e facilidade de processamento. Além disso, é um material largamente utilizado em diferentes aplicações de engenharia (FARUK et al., 2012; BRAY et al., 2013). A sílica é uma das cargas mais comumente utilizadas em compósitos de matriz epóxi com a finalidade de melhorar a processabilidade, propriedades como rigidez e absorção de água e ainda reduzir o custo do material. Os compósitos de epóxi/sílica são conhecidos como materiais eficientes em aplicações de alto desempenho, como nas indústrias aeroespacial, aeronáutica, automobilística, para revestimentos de superfície, na indústria eletrônica para fabricação de placas de circuito impresso e encapsulamento de semicondutores (PONYRKO et al., 2013).

Diante do exposto, considerando que uma aplicação da CCA já conhecida é o uso como agente de reforço em polímeros e que a sílica é seu componente majoritário, a substituição da sílica comercial, amplamente utilizada como carga em compósitos de matriz epóxi, poderia resultar em diversos benefícios ambientais e econômicos.

1.1 JUSTIFICATIVA

O aproveitamento integral dos resíduos e sua conversão em coprodutos é uma rota cada vez mais importante para a indústria moderna, em função da crescente escassez de recursos naturais não renováveis, e da necessidade de redução dos impactos ambientais negativos, assim contribuindo para a preservação do meio ambiente. Dessa forma, o uso de resíduos como coprodutos propicia a produção de materiais de forma mais sustentável, usando menores quantidades de matérias-primas extraídas do meio ambiente e ainda reinserindo um material em um novo ciclo produtivo.

A CCA é um resíduo com expressiva geração no Brasil, principalmente no estado do Rio Grande do Sul, maior produtor de arroz brasileiro. Desta forma, considerando o alto teor de sílica, o fato de ser um resíduo inerte e a ampla gama de formas de aproveitamento, a reciclagem da CCA é uma excelente alternativa para minimizar o impacto ambiental negativo provocado pelo descarte inadequado, reduzir os custos de disposição em aterros industriais e ainda gerar benefícios ambientais pela substituição de materiais em diferentes aplicações.

No caso do estudo da utilização da CCA como agente de reforço em polímeros termofixos de matriz epóxi, os trabalhos apresentados pela literatura são relativamente escassos. Na maioria dos trabalhos publicados, a CCA é obtida em laboratório e usada como carga em compósitos de matriz polimérica termoplástica ou borrachas. Isto foi observado em pesquisa realizada em Janeiro de 2015, usando como fontes bases de dados internacionais, como *ScienceDirect* e bases de dados nacionais, como a Capes Portal de Periódicos, com as palavras-chave “*Rice husk ash AND Rubber*”, “*Rice husk ash AND Polypropylene*” e “*Rice husk ash AND Epoxy*”. Além disso, a revisão da literatura realizada em livros e também nas bases de dados com termos como “*Epoxy AND silica*” mostrou grande número de trabalhos usando a sílica como carga em matriz epóxi, para diferentes aplicações de engenharia, como indústria aeronáutica, automobilística, fabricação de materiais isolantes, para revestimentos de superfície e no encapsulamento de semicondutores.

O processo de produção da sílica a partir do minério envolve operações mecânicas, físicas, químicas e térmicas que utilizam altas temperaturas e grandes quantidades de ácidos, exigindo elevada demanda energética e gerando grandes quantidades de efluentes químicos (HAUS; PRINZ; PRIESS, 2012). Dessa forma, a substituição da sílica pela CCA traz benefícios econômicos e ambientais, pois elimina processos impactantes para o meio ambiente, reduz o consumo energético e a geração de efluentes líquidos, além de valorizar um resíduo como um coproduto.

No entanto, para algumas aplicações, é fundamental que a sílica tenha mínimas quantidades de contaminantes, por este motivo, neste trabalho serão testadas CCAs com diferentes processos de beneficiamento. As propriedades da CCA estão fortemente ligadas às condições de queima da casca, assim sendo, também serão usadas nesta pesquisa, cinzas provenientes de diferentes processos de queima.

Dependendo da aplicação do compósito, os benefícios podem ser ainda maiores e mais abrangentes. Para o encapsulamento de semicondutores, por exemplo, resultados positivos para a substituição da sílica pela CCA, permitiriam o processo através de matérias-primas nacionais e mais sustentáveis. Salienta-se que o setor de semicondutores está iniciando suas atividades no Brasil e tanto programas de incentivo do governo federal, quanto empresas da área instaladas no país, têm causado o desenvolvimento da indústria eletroeletrônica, aumentando a demanda por matérias-primas. Neste contexto, este trabalho está inserido no projeto intitulado “Desenvolvimento de compósito polimérico nacional a base de epóxi para encapsulamento de Semicondutores” aprovado pela Chamada Pública MCTI/SETEC/CNPq Nº 54/2013 e realizado em parceria entre a Empresa Arteccla Indústrias Químicas e a UNISINOS e por isso, parte deste trabalho foi desenvolvido na empresa. Além deste projeto, o presente trabalho também está encaixado no Edital PRONEM/FAPERGS/CNPq Nº 003/2011 “Ciclo da biomassa casca de arroz: aproveitamento energético, valorização de coprodutos e remediação de passivos ambientais” no qual um dos objetivos é avaliar a adição da cinza de casca de arroz em matriz polimérica.

Na indústria eletrônica, toda a produção do compósito epóxi/sílica (por exemplo o EMC – *Epoxy molding compound*) usado para o encapsulamento é importada de empresas multinacionais. Possuir a tecnologia para produção destes insumos nacionalmente seria uma vantagem para a economia nacional, além de melhorar a logística, pois atualmente estes insumos são importados. O EMC usado precisa ser transportado refrigerado a baixíssimas temperaturas e possui prazo de validade curto, o que aumenta o custo. Desta forma, se este produto tivesse produção nacional, os benefícios ambientais e econômicos seriam altos.

Diante do contexto apresentado, o estudo da substituição da sílica pela CCA em compósitos de matriz epóxi, usando cinzas residuais de diferentes processos de queima e beneficiamento, poderia resultar em benefícios ambientais (desenvolvimento de materiais mais sustentáveis) e econômicos (menor custo), com potencial de uso em diferentes aplicações.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho estão descritos a seguir.

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver e avaliar compósitos de cinza de casca de arroz em matriz epóxi como carga em comparação com sílicas comerciais.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- a) Avaliar diferentes tipos e formas de beneficiamento de cinza de casca de arroz.
- b) Caracterizar e comparar CCAs obtidas em diferentes processos de combustão com sílicas comerciais, para verificar sua adequação como agente de reforço em materiais poliméricos.
- c) Produzir compósitos a base de epóxi contendo CCA e os compósitos a base de epóxi contendo sílica, como material de referência.
- d) Comparar as propriedades dos produtos obtidos e avaliar a adequação do uso da CCA, ou não, para diferentes aplicações.

1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos. O primeiro, introdutório, descreve a justificativa, objetivos e delimitações do tema. O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica necessária ao embasamento fundamental sobre os assuntos referentes ao tema do trabalho. Após, a terceira parte traz a metodologia usada, materiais e métodos. O quarto item apresenta análise e discussão dos resultados obtidos nos ensaios realizados. Por fim, o quinto capítulo relata as conclusões, considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

No Apêndice A estão listadas as publicações produzidas durante o período de elaboração desta dissertação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta revisão bibliográfica necessária ao embasamento dos assuntos referentes ao tema deste trabalho.

2.1 O CICLO PRODUTIVO DO ARROZ

Estimativas da *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO, 2013) indicam que para atender a demanda projetada, considerando que a população mundial deverá aumentar em 2 bilhões de pessoas, ultrapassando 9 bilhões até 2050, a produção agrícola global deverá aumentar em 60% a partir dos níveis de 2005-2007. A urbanização e o aumento da renda são os principais condutores de mudanças esperadas nos padrões de consumo. Nas últimas décadas, muitas economias emergentes da Ásia, Norte da África e da América Latina viram mudanças rápidas e significativas nos níveis e padrões de consumo de alimentos. Raízes, tubérculos e cereais secundários foram gradualmente substituídos por aumento do consumo de trigo, arroz, açúcar, óleos vegetais, carne e produtos lácteos (FAO, 2013).

O trigo, arroz e o milho são as culturas mais amplamente cultivadas no mundo, sendo que das três principais culturas, o arroz é a mais importante em termos de consumo humano em países de renda média baixa e baixa (PANDEY et al., 2010). O cereal é o segundo alimento mais consumido no planeta, tem uma demanda global que chega a 471 milhões de toneladas produzidas e consumo médio per capita de aproximadamente 57kg/ano. É um alimento com excelente balanceamento nutricional, possui alto valor energético, podendo fornecer 20% da energia e 15% da proteína necessária ao homem. Possui matéria seca constituída de aproximadamente 90% de amido e é uma importante fonte de vitaminas e minerais, tais como ferro, zinco e potássio. É uma cultura extremamente versátil, que se adapta a diferentes condições de solo e clima, sendo por isso considerado a espécie que apresenta maior potencial para o combate a fome no mundo (FAO, 2012; EMBRAPA, 2005).

De acordo com o relatório da FAO, sobre a agricultura mundial para 2030/2050, o consumo de arroz per capita estabilizou após o final de 1980, havendo pequenas quedas nos países Leste e Sul da Ásia, onde a dieta é a base de arroz, e pequenos aumentos nas demais regiões do mundo, incluindo os países desenvolvidos, onde o consumo de arroz per capita deve continuar aumentando. Nos países em desenvolvimento o consumo per capita pode cair dos atuais 64kg para 57kg/ano em 2050 (ALEXANDRATOS; BRUINSMA, 2012). Na China,

por exemplo, atualmente o consumo de arroz per capita supera 95kg/ano. Já no Brasil, o arroz ainda é o principal produto da cesta básica, tem um consumo que ultrapassa 41kg/ano per capita (WAILES; CHAVEZ, 2012; EMBRAPA, 2005).

A Tabela 1 mostra a evolução em áreas plantadas, produção e rendimento de arroz no mundo desde 1961 e com estimativas para 2050. Pode-se ver que a produção de arroz tem uma projeção de aumento para 2050 com uma redução da área colhida em função de um aumento de produtividade.

Tabela 1 – Área e rendimentos para o arroz em casca.

| Produção (milhões de toneladas) | | | Área Colhida (milhões de ha) | | | Rendimento (toneladas/ha) | | |
|------------------------------------|-----------|------|---------------------------------|-----------|------|------------------------------|-----------|------|
| 1961/1963 | 2005/2007 | 2050 | 1961/1963 | 2005/2007 | 2050 | 1961/1963 | 2005/2007 | 2050 |
| 230 | 644 | 827 | 118 | 158 | 155 | 1.9 | 4.1 | 5.3 |

Fonte: Alexandratos e Bruinsma (2012).

A Figura 1 mostra, para o ano de 2012, os dez maiores produtores de arroz no mundo (China, Índia, Indonésia, Bangladesh, Vietnã, Tailândia, Mianmar, Filipinas, Brasil e Japão). Como pode ser visto, 90% do total mundial é produzido na Ásia. O Brasil é o nono maior produtor, sendo o maior fora da Ásia. O país colheu na safra 2012-2013, de acordo com as estatísticas da FAO, 11,5 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2014).

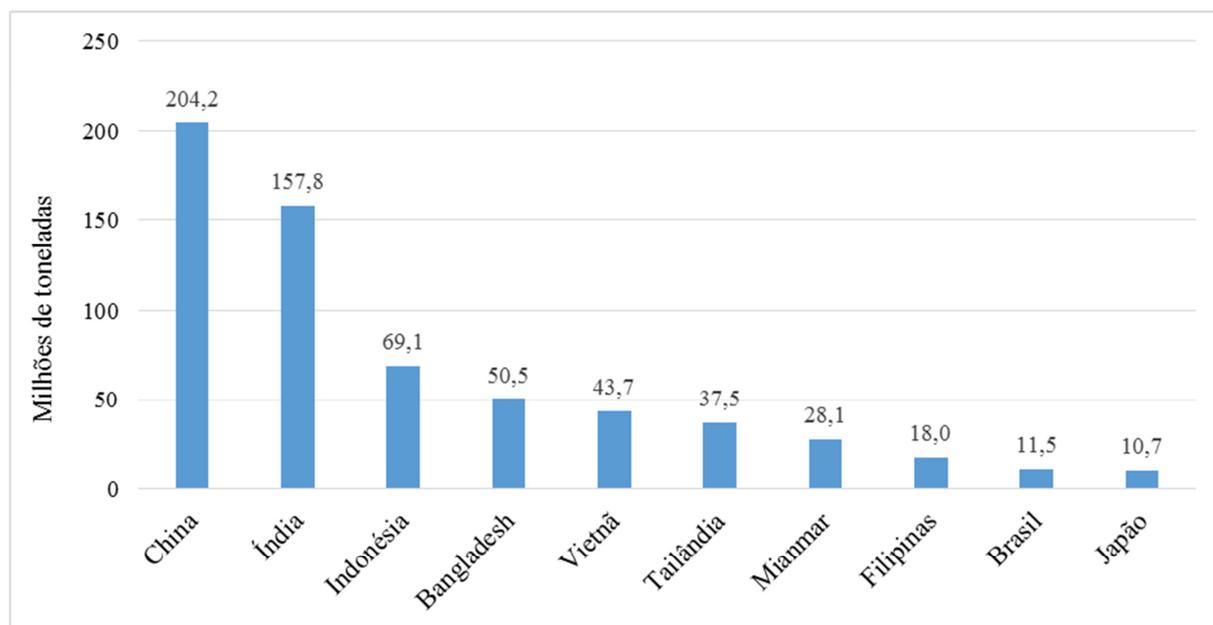


Figura 1 – Maiores produtores mundiais de arroz e quantidade produzida em 2012-13.

Fonte: FAOSTAT (2014).

No Brasil, apesar do arroz ser uma cultura comum em quase todo país, a produção está distribuída principalmente nos estados do Rio Grande do Sul (66,5%), Santa Catarina (8,6%), Maranhão (5,3%), Mato Grosso (4,4%) e Tocantins (4,7%). No Rio Grande do Sul, maior produtor brasileiro, predomina o cultivo de arroz irrigado. Em Santa Catarina, o plantio por meio do sistema pré-germinado responde pelo segundo lugar na produção do grão irrigado, com 800 mil toneladas anuais (MAPA, 2013).

De modo geral, o arroz pode ser cultivado através dos sistemas de produção irrigado ou de sequeiro. O sistema irrigado é plantado em várzeas sistematizadas com a adição de fontes de água que complementam chuvas e escoamento natural. O uso de suprimentos adicionais, juntamente com boa drenagem, gera um maior controle e rendimento, proporcionando condições favoráveis de crescimento para a planta. Já o arroz de sequeiro é cultivado em terras altas, dependendo exclusivamente de precipitações pluviais para seu desenvolvimento. Este tipo de plantio é realizado sem diques, de modo que a cultura é praticada sob condições aeróbicas, semelhantes aos das culturas de campo como trigo e milho (PANDEY et al., 2010; MACLEAN et al., 2002).

No mundo, o ecossistema de arroz irrigado, corresponde a cerca de metade da área de arroz colhida e contribui com três quartos da produção mundial. Está concentrado principalmente em regiões de clima úmido, subtropicais e nos trópicos (CHILDS, 2004; MACLEAN et al., 2002). No Brasil, o arroz irrigado é responsável por 65% da produção,

estando presente em todas as regiões, principalmente na Região Sul do país (EMBRAPA, 2005).

O sistema irrigado caracteriza-se por uma elevada intensidade de plantio e uso de agrotóxicos, além de ser uma fonte antrópica de emissão global de metano (CH_4), proveniente da decomposição anaeróbia da matéria orgânica nos campos irrigados (FAO, 2013; MACLEAN et al., 2002). Por este motivo, é possível inferir uma maior tendência da presença de contaminantes nas cascas de arroz produzidas pelo sistema irrigado, assim como mudanças de composição entre diferentes espécies.

O processo de produção e beneficiamento do arroz a partir da lavoura consiste resumidamente nas etapas descritas a seguir (SAIDELLES et al., 2012; PANDEY et al. 2010; EMBRAPA, 2005):

- Colheita: O objetivo da colheita é assegurar máxima produtividade de grãos, minimizando a perda de grãos e prevenindo a deterioração da qualidade. Os sistemas de colheita variam de região para região e incluem diferentes métodos para colheita e debulha. Nesta etapa é gerada a palha de arroz.
- Transporte, recepção e pré-limpeza: Ao chegar na unidade de conservação, deve ser realizada a pré-limpeza com a finalidade separar as impurezas e materiais estranhos, de dimensões, formas e densidades diferentes daquelas características dos grãos. Para isso, comumente são utilizadas máquinas de ar e peneiras.
- Secagem: A secagem pode ser feita por vários métodos, desde o natural, onde o arroz é seco ao sol (mais usada na Ásia), secagem forçada, artificial, ou mecânica (mais usada no Brasil). Os métodos de secagem artificial empregam combinações de temperatura e fluxo de ar, tempos e formas de movimentação dos grãos e de contato ar/grão. Podem ser estacionários, intermitente ou contínuo.
- Armazenamento: O arroz pode ser armazenado em sacaria ou bags, ou a granel, em silos. O adequado armazenamento é importante para manter a segurança do cereal, já que é necessária a proteção da umidade, pragas e infestações de micotoxinas.

- Descascamento: É o processo de remoção da casca. Neste processo são gerados o arroz integral e a casca de arroz. Dependendo da escala de produção e requisitos do mercado, o sistema para descascar o grão pode ser simples, de dois estágios, ou um processo de múltiplos estágios.
- Brunimento/polimento: Este processo consiste em remover o germe e a película que envolve a cariopse amilácea do grão. Este processo gera o grão polido e o farelo (germe e película removidos da periferia do grão). Para melhorar o brilho do grão pode ser usado ainda polimento à água.
- Seleção/classificação: O processo de seleção consiste na separação de fragmentos e de grãos com defeitos ou quebrados e ainda classificação do arroz de acordo com os tipos, sendo gerado o arroz inteiro, o arroz quebrado e a quirera. Os critérios de classificação devem respeitar a legislação vigente em que o tipo varia de 1 a 5, de acordo com a qualidade. Nesse processo é removido qualquer material estranho ou fragmentos que não foram retirados na limpeza. Os equipamentos utilizados são peneiras e mesas de gravidade. Após este processo, o arroz está apto para ser empacotado.

2.1.1 Subprodutos, Coprodutos e Principais Aplicações¹

O arroz é a segunda cultura mais cultivada no mundo e a que produz a maior quantidade de resíduos (NAKSHINIEV et al., 2014). Como pode ser visto nas etapas do processo de beneficiamento do arroz, os principais resíduos sólidos gerados no processo de produção do arroz são a palha, a casca, o farelo e a quirera ou arroz quebrado.

De acordo com Pandey et al. (2010) os subprodutos mais expressivos do processamento são a casca, que hoje já pode ser considerada como um coproduto, pela sua importante aplicação na geração de energia. Esta representa cerca de 20% da massa do arroz em casca e a palha de arroz, que é produzida em massa aproximadamente equivalente ao rendimento de grãos. O farelo e o arroz quebrado podem ser gerados em diferentes

¹ Os termos “resíduo” e “subproduto” são usados geralmente para caracterizar substâncias ou materiais gerados secundariamente em um processo produtivo, sendo a principal diferença que resíduos não apresentam potencial mercadológico, enquanto os subprodutos demonstram algum valor de comercialização, mesmo que ínfimo. Já o termo “coproduto” é aplicado, também para materiais gerados de forma secundária em um processo, mas que podem ser tão importantes e valorizados comercial, industrial ou ambientalmente, quanto o produto principal do processo (OLIVEIRA, 2014).

proporções, dependendo dos processos e da eficiência destes. Tanto o farelo, quanto a quirera ou arroz quebrado apresentam diversas aplicações como coprodutos. Tradicionalmente o farelo tem sido utilizado para a alimentação animal ou, em função do elevado teor de óleo, também é empregado para extração deste componente. O arroz quebrado contém a mesma composição centesimal média do grão inteiro e apresenta diversas formas de aproveitamento como produção de farinha de arroz, para alimentação animal ou como insumo para produção de cerveja (LIM et al., 2013).

A palha de arroz, em geral, é menos utilizada do que a casca. A palha (que pode ser caracterizada como um subproduto) é usualmente queimada em campo aberto, por ser uma forma barata de disposição e também por ajudar a evitar a propagação de fungos na lavoura (KADAM; FORREST; JACOBSON, 2000). Na Índia, 23% da palha de arroz ou é deixada no campo, ou é queimada a céu aberto. Cerca de 48% é queimada em campo aberto na Tailândia e 95% nas Filipinas (PANDEY et al., 2010). Embora a queima a céu aberto seja uma opção conveniente, gera grande quantidade de emissões de gases como CO, SO_x, NO_x e material particulado (KADAM; FORREST; JACOBSON, 2000).

A casca de arroz é um revestimento ou camada protetora formada durante o crescimento do grão, de baixa densidade e elevado volume, equivale a cerca de 20% da massa do grão e é composta por quatro camadas estruturais, fibrosas, esponjosas ou celulares. Os principais constituintes são celulose (50%), lignina (30%) e resíduos inorgânicos (20%). O resíduo inorgânico contém, em média, 95 a 98% em massa, de sílica, na forma amorfa hidratada (HOUSTON, 1972 apud POUHEY, 2006). Larbi (2010) destaca que a planta de arroz tem um elevado teor de sílica amorfa, porque absorve naturalmente a partir do solo e transporta o silício, sob a forma de ácido silícico para as suas superfícies exteriores. O ácido silícico quando alcança as superfícies exteriores da planta torna-se concentrado por evaporação e é posteriormente transformado em sílica. Devido à seletividade natural, o vegetal limita a absorção de elementos metálicos pesados, que são encontrados em grandes concentrações nas outras fontes de sílica tais como o quartzo, bentonita e terra de diatomáceas.

Desta forma, esta casca é uma matéria-prima de baixo custo, normalmente considerada de difícil reaproveitamento devido às características negativas como alta abrasividade, baixas propriedades nutritivas e baixa digestibilidade, resistência à degradação e elevado volume ocupado (CALHEIRO, 2011). Em virtude das baixas propriedades nutritivas e elevado teor de sílica, a casca é imprópria tanto para alimentação animal, não podendo ser

utilizada na produção de rações, quanto para uso como fertilizante (ALMEIDA, 2010; ALFARO; DIAS; SILVA, 2013), que seriam as suas aplicações naturais no próprio setor que a origina, como acontece com outras biomassas.

No Brasil, antes da década de 90, quase todo esse material era destinado a lavouras e fundo de rios, o que causava graves prejuízos ao meio ambiente, alterando a qualidade da água e do solo devido ao grande volume e acúmulo de matéria orgânica. Outro problema relacionado à destinação da casca de arroz é o custo de transporte, principalmente devido ao elevado volume, baixa densidade e baixo empacotamento. Em muitos casos, principalmente por empresas de pequeno e médio porte, a casca ainda é depositada de forma irregular nas margens de estradas, em solo agrícola, próximo a corpos de água, aumentando o potencial de impacto que pode ser causado por este resíduo. Lim et al. (2012) salientam que devido à crescente preocupação com o meio ambiente, a prática de descarte aleatório e queima a céu aberto tem diminuído e diversos usos alternativos de casca de arroz estão sendo explorados e desenvolvidos no mundo. Com um poder calorífico bastante elevado, a casca de arroz tem a queima para geração de energia como uma das principais aplicações.

2.1.2 Uso da Casca de Arroz como Biomassa

A biomassa é uma fonte de energia considerada limpa e sustentável com potencial de neutralização de CO₂. Nos últimos anos, a utilização de biocombustíveis para produção de vapor e energia tem sido de grande interesse como alternativa à queima de combustíveis fósseis (MADHIYANON; SATHITRUANGSAK; SOPONRONNARIT, 2010).

Lim et al. (2012) ressaltam que preocupações com relação a dependência de combustíveis fósseis e mudanças climáticas têm estimulado o desenvolvimento e a utilização de energias alternativas, como biomassa, solar, eólica e hidrelétrica. Entre estas energias renováveis, os resíduos agroindustriais tornaram-se uma importante fonte de combustível desde o início da década de 1970.

A utilização de resíduos, como a casca de arroz, na alimentação de reatores para geração de energia reduz o impacto ambiental negativo causado pela destinação do resíduo, além de contribuir para a redução da dependência dos derivados de petróleo e uso de fontes renováveis. As vantagens de utilização da casca de arroz como combustível para geração de vapor e energia faz com que várias indústrias no Sul do Brasil estejam operando centrais termelétricas utilizando a casca de arroz como biomassa. As próprias empresas de

beneficiamento de arroz utilizam a casca como combustível para geração de energia e/ou calor para a secagem e parboilização do cereal, em substituição a lenha (KIELING, 2009). O poder calorífico da casca de arroz é elevado, aproximadamente $16,7 \times 10^6$ J/kg. Ao comparar a casca de arroz com o carvão e o petróleo como combustíveis, a casca corresponde a 50% da capacidade térmica do carvão betuminoso de boa qualidade e a 33% da capacidade térmica do petróleo (DELLA et al., 2006).

Desta forma, o calor e a eletricidade gerados, podem ser usados para atender às demandas dos moinhos e o excesso de eletricidade pode ser exportado para a rede. Além disso, outras fontes potenciais de energia a partir de casca de arroz incluem metano e hidrogênio gerados através de processos de conversão de biomassa. O etanol é outra fonte de energia, que pode ser gerado a partir da casca de arroz (LIM et al., 2012).

Prasara-A e Grant (2011) estudaram e compararam a utilização de casca de arroz para geração de energia e para obtenção de etanol, através da ferramenta de análise de ciclo de vida, para determinar a opção ambientalmente mais correta. Os resultados do trabalho mostraram que os benefícios ambientais obtidos através da utilização de casca dependem dos materiais que a casca de arroz está substituindo. Dessa forma, a opção de usar a casca de arroz para gerar eletricidade mostra vantagens sobre a opção de usar para produção de etanol, os autores evidenciaram que a opção de gerar etanol causa impactos notavelmente mais elevados sobre a toxicidade humana, a acidificação terrestre e marinha e ecotoxicidade, do que o seu sistema convencional, enquanto a opção de energia elétrica reduz os impactos sobre essas categorias (PRASARA-A; GRANT, 2011).

Hoffmann et al. (2007) destacam ainda, que a casca de arroz usada para geração de energia enquadra-se no conceito de desenvolvimento sustentável, pois permite a criação de empregos, dinamiza as atividades econômicas, reduz os custos relativos à distribuição e transmissão da energia gerada e, se usada de forma adequada, não agride o meio ambiente. Esta é uma alternativa praticável do ponto de vista técnico, viável economicamente e ético no panorama ecológico, uma vez que existe tecnologia para a conversão e a matéria-prima é abundante na região Sul do Brasil.

No entanto, o aumento do uso da casca de arroz como biomassa contribui para um aumento considerável na geração do resíduo do processo de queima, a cinza de casca de arroz (CCA). Conforme Hoffmann et al. (2007) se esta CCA for utilizada, direta ou indiretamente para fabricação de novos produtos, fecha-se o ciclo produtivo do arroz, sendo possível o total

aproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura, uma vez que farelo, quirera e outros subprodutos já têm seu destino no mercado.

2.1.3 Condições de Queima

As propriedades da cinza obtida estão fortemente ligadas às condições de queima da casca. A forma estrutural que a sílica se apresenta após o processo de queima da casca de arroz (amorfa e/ou cristalina), assim como seu teor na cinza dependem tanto do tipo de equipamento e queima usado (grelha, leito fluidizado), como do tempo e da temperatura (POUEY, 2006; FERRO; SILVA; WIEBECK, 2007).

A CCA pode possuir coloração preta, em função do teor de carbono, quando resultante da queima parcial da casca de arroz ou quando inteiramente queimada, resulta em uma cinza de cor acinzentada, branca ou púrpura, dependendo das impurezas presentes e das condições de queima (HOUSTON, 1972 apud POUEY, 2006; PRUDÊNCIO JUNIOR; SANTOS; DAFICO, 2003).

O aumento da temperatura de queima promove transformações de fases da sílica contida na CCA. Quando queimada em condições onde o perfil térmico de combustão é homogêneo (com temperatura máxima de 1000°C), ao atingir 800°C, gera cinza residual constituída de sílica na forma cristalina. Para temperaturas mais baixas, até 700°C, em geral, obtém-se sílica no estado amorfo (FERRO; SILVA; WIEBECK, 2007). Numerosos pesquisadores descrevem em seus trabalhos condições de temperatura e tempo diferentes para formação de proporções de sílica na forma amorfa ou cristalina. No entanto, Cordeiro (2009) observa que entre a maioria dos autores existe concordância com relação à produção de CCA amorfas em temperaturas próximas a 700°C. Acima deste valor é possível perceber a formação de pontos cristalinos.

Normalmente, para produção controlada de CCA, de forma a garantir que todo processo ocorra a uma mesma temperatura, a queima é realizada através de sistemas de leito fluidizado (NEHDI; DUQUETTE; EL DAMATTY, 2003; ZAIN, 2011). Queimas realizadas nestes tipos de reatores, em geral, apresentam vantagens para a produção de CCA amorfa quando comparada a queima em grelha, devido às características como inexistência de gradientes de temperatura ou regiões estagnadas. Apresenta ainda, excelente contato entre fase sólida e o fluido e controle da temperatura de combustão, propiciando rendimentos bastante elevados e baixos teores de carbono na cinza (CORDEIRO, 2009).

A queima usando sistema de leito fluidizado pode ser realizada em vários tipos de reatores e com diversas variações de processos. De modo geral, um reator de leito fluidizado compreende uma câmara de reação, onde contém o leito suportado por uma placa distribuidora e mantido em suspensão devido ao escoamento de um gás ou líquido, através de um fluxo ascendente (MARTÍNEZ et al., 2011). Usualmente este sistema garante a obtenção de produtos homogêneos, devido à melhoria na retenção das partículas no interior do equipamento e a habilidade de remoção seletiva de partículas com determinadas dimensões para fora do reator (NEHDI; DUQUETTE; EL DAMATTY, 2003). A queima em leito fluidizado também é considerada uma tecnologia eficaz de conversão termoquímica de materiais heterogêneos e irregulares, de baixa densidade e de formas complexas como a casca de arroz (MARTÍNEZ et al., 2011). Martínez et al. (2011) estudaram a queima de casca de arroz em reator de leito fluidizado e o processo mostrou potencial para a obtenção de cinzas ricas em sílica amorfa com baixos teores de carbono (menores que 3,5%).

No entanto, em função dos custos de implantação de processos de queima por leito fluidizado, a maioria das empresas que utilizam a casca de arroz como biomassa para geração de energia e/ou vapor no Brasil adotam sistemas de queima em grelha. A queima neste processo compreende a deposição da biomassa em um sistema de grelha onde ocorrem os processos de secagem, devolatilização e combustão. Porém, apesar de menores custos de implantação, o sistema de combustão em grelha apresenta desvantagens de utilização, principalmente relacionadas à baixa eficiência, elevadas emissões de poluentes atmosféricos, além de problemas comuns nos reatores, como deposição e corrosão (YIN; ROSENDAHL; KÆR, 2008). Tudo isso faz com que, usualmente, cinzas geradas neste tipo de sistema apresentem maior variação de qualidade, maiores teores de carbono e sílica parcialmente cristalina.

2.2 CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA)

Cinza de casca de arroz (CCA) é o termo geral que descreve todos os tipos de cinzas produzidas pela queima de casca de arroz. Na prática, como já foi colocado, as propriedades da cinza variam consideravelmente de acordo com as condições de queima (KHALIL, 2008).

A CCA é um resíduo classificado como Classe IIA, não perigoso e não inerte, de acordo com a NBR 10.004 (ABNT, 2004). No entanto, descartar esta cinza diretamente no

meio ambiente pode ser extremamente impactante. Por apresentar carbono residual e alto teor de sílica, pode gerar contaminações prejudiciais, como, alterações de pH do solo, acúmulo de cinzas nos leitos de rios, além de mudanças nas características do solo e da água (CALHEIRO, 2011; FOLETTO et al., 2005).

Em função do elevado teor de sílica, a CCA apresenta potencial para ser transformada em coproduto para diversas aplicações. No entanto, apesar de todas as pesquisas e aplicações existentes para CCA, Pouey (2006) mostra em levantamento de dados realizado em Pelotas – RS, que a maior parte (75%) da cinza produzida ainda é descartada em aterros, enquanto que apenas 25% são incorporados em produtos. Em função disso, Kieling (2009) ressalta a necessidade de agregar valor e importância do uso da CCA e destaca ainda que o não-aproveitamento desse material é inaceitável.

2.2.1 Características da CCA

A CCA é um material leve, volumoso e altamente poroso, possuindo uma massa específica em torno de $1,8\text{g/cm}^3$. Equivale aproximadamente 20% da massa da casca e 4% do arroz em casca (POUEY, 2006).

A CCA é composta, de forma geral, por dióxido de silício – denominada sílica (SiO_2), carbono (C), óxido de potássio (K_2O), óxido fosfórico (P_2O_5), óxido de cálcio (CaO) e em menores quantidades, por magnésio (Mg), ferro (Fe) e sódio (Na) (ARMESTO et al., 2002). Della, Kühn e Hotza (2002) reforçam que os elementos traço mais comumente encontrados na cinza são o Na, potássio (K), cálcio (Ca), Mg, Fe, cobre (Cu), manganês (Mn) e zinco (Zn) e que diferenças na composição podem ser devido a fatores geográficos, ano de colheita, preparação de amostras e métodos de análise. As principais impurezas da CCA são K_2O e óxido de sódio (Na_2O), seus teores estão relacionados ao tipo de solo e quantidade de fertilizantes utilizados durante o processo de crescimento da planta (MEHTA, 1989 apud ZAIN, 2011; CORDEIRO, 2009).

A Tabela 2 apresenta a análise química com os principais elementos presentes nas CCAs obtidas e/ou usadas por vários pesquisadores.

Tabela 2 – Composição química de CCA (%), obtidas por diferentes pesquisadores.

| Autor | Local (CCA) | Queima/ Tratamento | SiO₂ | Al₂O₃ | Fe₂O₃ | K₂O | CaO | Cl | P₂O₅ | MgO | Na₂O | C | PF |
|------------------------------------|--------------------|--|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|------------|-----------|-----------------------------------|------------|------------------------|----------|-----------|
| Vayghan, Khaloo, Rajabipour (2013) | Irã | Controlada (700°C)/ Sem tratamento | 94,4 | 0,03 | 0,25 | 1,69 | 1,01 | 0,09 | 0,36 | 0,37 | 1,25 | – | 1,72 |
| Vayghan, Khaloo, Rajabipour (2013) | Iran | Controlada (700°C)/ Lixívia ácida | 97,9 | 0,02 | 0,16 | 0,18 | 0,27 | 0,02 | 0,13 | 0,09 | 0,18 | – | 1,23 |
| Feng et al. (2004) | Japão | Controlada (350-1100°C)/ Sem tratamento | 92,4 | 0,3 | 0,4 | 2,54 | 0,7 | 0,11 | 0,51 | 0,3 | 0,07 | – | 2,31 |
| Feng et al. (2004) | Japão | Controlada (350-1100°C)/ Lixívia ácida | 96,0 | 0,1 | 0,2 | 0,16 | 0,2 | 0,01 | 0,18 | <0,1 | 0,03 | – | 2,65 |
| Ferro, Silva, Wiebeck (2007) | Brasil | Controlada (300-600°C)/ Sem tratamento | 91,9 | 0,09 | 0,06 | 1,5 | 0,52 | 0,01 | 0,25 | 0,33 | – | – | 4,8 |
| Della et al. (2006) | Brasil | Controlada (700°C)/ Sem tratamento | 94,9 | 0,39 | 0,26 | 0,94 | 0,54 | – | 0,74 | 0,9 | 0,25 | – | 0,85 |
| Zhang, Lastra, Malhotra (1996) | Canadá | Controlada/ Sem tratamento | 87,2 | 0,15 | 0,16 | 3,68 | 0,55 | 0,45 | 0,5 | 0,35 | 1,12 | 5,91 | 8,55 |
| Armesto et al. (2002) | Espanha | Leito fluidizado (834°C)/ Sem tratamento | 95,9 | 1,7 | 0,77 | 0,35 | 0,24 | – | 0,17 | 0,13 | 0,05 | 0,06 | – |
| Nehdi, Duquette, El Damatty (2003) | Egito | Leito fluidizado (750°C)/ Sem tratamento | 94,6 | 0,3 | 0,3 | 1,3 | 0,4 | – | 0,3 | 0,3 | 1,3 | 1,0 | 1,8 |
| Zain et al. (2011) | Malásia | Fogo-30min, O ₂ -60min e resfriamento-2dias | 86,5 | 0,01 | 0,91 | 2,7 | 0,5 | – | 0,69 | 0,13 | – | 3,21 | 8,45 |
| Calheiro (2011) | Brasil | Grelha/ Sem tratamento | 76,4 | – | – | 0,6 | 0,05 | – | 0,12 | – | – | – | 7,94 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Observando a Tabela 2, pode-se evidenciar que a composição e características das CCAs variam de acordo com diversos fatores como o processo de queima, tratamento e beneficiamento empregado, clima, variedade, localização geográfica e origem da casca de arroz usada, entre outros.

As CCAs obtidas por Nehdi, Duquette e El Damatty (2003) e Armesto et al. (2002), por exemplo, através da utilização de reator de leito fluidizado, apresentaram menores teores de perda ao fogo ou carbono e maiores teores de sílica comparados às outras condições de queima. Além disso, em geral, cinzas obtidas por processos de queima sem controle de temperatura ou queima em reatores tipo grelha (ZAIN et al., 2011; CALHEIRO, 2011) têm maiores valores de perda ao fogo quando comparadas com processos de queima controlada

(VAYGHAN; KHALOO; RAJABIPOUR, 2013; FENG et al., 2004; FERRO; SILVA; WIEBECK, 2007; DELLA et al., 2006).

Outro fator relevante, como beneficiamento por tratamento químico, pode ser visto. Vayghan, Khaloo e Rajabipour (2013) mostram maior teor de SiO_2 , menor teor de carbono e menores teores de álcalis e demais contaminantes quando realizada lavagem das cascas de arroz com HCl antes da queima. O mesmo pode ser notado no trabalho realizado por Feng et al. (2004), onde foi realizada lavagem com HCl 1N das cascas de arroz antes do processo de queima, diminuindo assim a concentração de álcalis, cloro e outros contaminantes e aumentando o teor de SiO_2 .

2.2.2 Beneficiamento e Purificação da CCA

A moagem tem sido um dos tratamentos físicos mais empregados, influenciando fortemente nas características da CCA. A moagem é realizada com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas das cinzas e aumentar sua área superficial. É uma operação capaz de modificar propriedades físicas da cinza como a superfície específica e granulometria, o que influencia fortemente na sua reatividade (CALHEIRO, 2011; CORDEIRO, 2009; POUHEY, 2006).

Outra operação importante é a segregação granulométrica. Kieling (2009) demonstrou em seu trabalho que para melhor aproveitamento da CCA é necessário peneiramento para a remoção de impurezas, principalmente cascas de arroz não queimadas ou queimadas de forma incompleta e CCA com estrutura cristalina (em função de pré-fusão de uma pequena quantidade de casca).

Para determinadas aplicações pode ser necessária a remoção de impurezas e purificação da CCA. Della, Kühn e Hotza (2002) destacam que um dos primeiros passos para purificação da CCA é a aplicação de tratamentos térmicos para aumentar a quantidade relativa de óxido de silício por redução de materiais carbonáceos presentes nas amostras, assim como a remoção de outros componentes indesejáveis.

Uma das formas para obtenção de maiores concentrações de sílica na CCA e maior pureza é a realização de pré-tratamentos usando lixiviação ácida, para eliminar impurezas metálicas como óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), CaO, óxido de magnésio (MgO) e, principalmente, álcalis como K_2O e Na_2O (VAYGHAN; KHALOO; RAJABIPOUR, 2013, FENG et al., 2004).

Neste sentido, a Tabela 3 mostra um compilado de diversos estudos que utilizaram a lixiviação ácida com o objetivo de reduzir o teor de contaminantes e/ou melhorar as propriedades da CCA.

Tabela 3 – Diferentes estudos mostrando metodologias de tratamentos por lixiviação ácida.

| Autor/Local | Objetivo do Estudo | Lixiviação Ácida | | Queima | Remoção/Eficiência/Conclusões |
|---|--|--|---|--|--|
| | | Ácido | Método | | |
| Chandrasekhar, Pramada, Praveen (2005) Índia | Investigar o efeito da lixiviação ácida, usando ácidos minerais e orgânicos, nas propriedades da sílica obtida a partir da casca de arroz. | Ácido acético Ácido oxálico HCl HNO ₃ | A CA foi tratada em separado com cada solução ácida em diferentes concentrações. 50g de CA foram fervidas por 90 minutos em 500 mL do ácido, com agitação constante. Foi resfriada e mantida em repouso por 20h. O sobrenadante foi removido e a amostra foi lavada com água destilada até pH neutro e seca a 110°C. (Lavagem antes da queima). | Aquecimento de 5°C/min até 700°C e mantido por 2h. | Obteve-se sílica de alta pureza, amorfa e com alta área superficial para todos os ácidos. O HCl apresentou maior eficiência na remoção do K. A concentração de 0,1N foi ótima para remoção de K ₂ O, Fe ₂ O ₃ e Zn enquanto concentrações mais elevadas foram necessárias para remover a Na, Ca, Mn, Cu e Cd. Os ácidos orgânicos e o HNO ₃ foram menos eficazes do que o HCl. |
| Carmona et al. (2013) Brasil | Extrair a sílica e purificar a casca de arroz usando soluções ácidas leves. | Ácido cítrico 10% Ácido acético 10% Ácido fosfórico 0,2 mol/L | 25g de CA em 150mL de cada solução ácida (a pressão 2kgf/cm ² e 150°C) por 1h. Após lacou-se com água destilada a alta pressão e temperatura 4 vezes. A CA foi seca a 60°C por 18h. (Lavagem antes da queima). | Aquecimento de 10°C/min até 650°C e mantido por 1h. | A lixiviação ácida removeu Mg, K, Ca e Mn com sucesso. |
| Della et al. (2006) Brasil | Utilizar a casca de arroz e sua cinza empregando procedimentos de lixívia ácida e tratamento térmico para obtenção de sílica. | HCl 10% H ₂ SO ₄ 10% Mistura do HCl e H ₂ SO ₄ | 500mL de cada solução ácida e 30g de CA foram aquecidos até fervura e mantidos 2h em ebulição. Retirada da solução ácida, a casca foi lavada com água deionizada até pH 6 e, após seca. (Lavagem antes da queima). | Aquecimento de 3h a 600 e 700°C com taxa de aquecimento de 5°C/min. | Os melhores resultados foram obtidos com as amostras lixiviadas com solução de HCl 10% e calcinadas à 600°C. O ataque ácido mostrou-se efetivo na redução das impurezas metálicas, principalmente na redução de K e Na. |
| Vayghan, Khaloo, Rajabipour (2013) Irã | Investigar os efeitos de tratamento ácido usando baixas concentrações e o tempo de retenção de combustão para melhoria do desempenho pozolânico. | HCl 0,01 - 6N | 6Kg de CA foram fervidas em 60L de solução ácida por 1h. Após, foram lavadas com água da até pH neutro, e, em seguida, secas ao ar durante 3 dias. Após secagem foram queimadas. (Lavagem antes da queima). | Aquecimento de 10°C/min até 700°C (mantido por diferentes períodos). | A lixiviação ácida resultou numa cinza com elevado teor de SiO ₂ , menor teor de álcalis, menor teor de carbono, melhor moabilidade e maior área superficial. O que melhorou o desempenho da CCA em misturas de concreto. Tratamento com HCl 0,01N foi suficiente. |
| Feng et al. (2004) Japão | Determinar o efeito do tratamento ácido na atividade pozolânica da cinza de casca de arroz. | HCl 1N | As CAs foram imersas na solução ácida. Após foram lavadas várias vezes com água deionizada até que o ácido clorídrico não fosse mais detectado no filtrado e, depois seca ao ar à temperatura ambiente. (Lavagem antes da queima). | Temperatura variou de 350 a 1100°C e tempo de manutenção de 4h. | Houve aumento do teor de SiO ₂ e menores teores de todos os outros componentes (Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, SO ₃ , P ₂ O ₅ e MnO). Além disso, o tratamento ácido reforçou a atividade pozolânica da cinza. |
| Larbi, Barati, McLean (2011) Canadá | Reduzir a sílica presente na CCA para a preparação de Si de alta pureza. No entanto, antes da redução da sílica a Si, a CCA foi purificada usando métodos de lixiviação ácida. | HCl 10% | A CCA foi colocada em contato com a com o HCl 10% a 90°C por 4h. Após este processo a cinza foi requeimada (Lavagem depois da queima). | Queima em 700°C por 1-2h. Após a queima foi realizado o tratamento com Mg para obtenção de Si. | O processo de lixiviação ácida prévia e queima passou o teor de SiO ₂ de 91,5% para 98,4% e reduziu os teores de Al ₂ O ₃ , MgO, Fe ₂ O ₃ , CaO e MnO. |

| Autor/Local | Objetivo do Estudo | Lixiviação Ácida | | Queima | Remoção/Eficiência/Conclusões |
|---------------------------|---|---|--|--------|--|
| | | Ácido | Método | | |
| An et al. (2010) China | Desenvolver um procedimento para preparação de sílica a partir da CCA | HCl 1M Na ₂ CO ₃ 20% | 5g de CCA foram fervidas por 2h, sob agitação, em 50mL da solução ácida. Após, foi filtrada, lavada com água destilada e seca a 120°C durante 12h. Depois da lixiviação ácida foram realizados processos subsequentes usando Na ₂ CO ₃ em um reator para obtenção de sílica pura (Lavagem depois da queima). | | A lixiviação preliminar da CCA foi eficaz na remoção substancialmente maior parte das impurezas metálicas. |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Vayghan, Khaloo e Rajabipour (2013) realizaram lavagem com HCl em diferentes concentrações, e obtiveram cinzas com maior teor de SiO₂, menor teor de carbono e menores teores de álcalis, concluindo que o uso de HCl 0,01N é suficiente. Além disso, o pré-tratamento ácido ainda melhorou o processo de moagem em comparação com a cinza não tratada, ambas moídas em moinho de bolas por 20min, e a área superficial passou de 57 para 284 m²/g. Os autores ressaltam em seu estudo ainda, que variaram a concentração do ácido, usando desde HCl 0,01N, pois a maioria das pesquisas realizadas neste campo usa ácidos inorgânicos (como HCl, HNO₃ e H₂SO₄) em concentrações relativamente elevadas (1N até 18N). Porém, isso resulta em um alto volume de efluentes ácidos produzidos durante o tratamento e neutralização das cascas lixiviadas. Neste sentido, Carmona et al. (2013) efetuaram a extração da sílica e purificação da casca do arroz usando soluções ácidas leves: ácido cítrico, acético e fosfórico, conseguindo remover Mg, K, Ca e Mn com sucesso.

Della et al. (2006) compararam a sílica obtida por lixiviação ácida da casca de arroz e a sílica obtida por tratamento térmico da CCA. Para obtenção da sílica a partir da casca, utilizaram lixívia ácida usando HCl, H₂SO₄ e combinação de ambos. Para purificação da cinza, realizaram ciclos térmicos e posterior moagem úmida. Como conclusão do trabalho a sílica produzida a partir da casca (que passou por tratamento químico) apresentou menores teores de metais contaminantes.

Através da análise dos estudos apresentados na Tabela 3, pode-se evidenciar que o HCl é o ácido mais utilizado para purificação da CCA (CHANDRASEKHAR, PRAMADA, PRAVEEN, 2005; DELLA et al., 2006), também pode-se ver que normalmente o processo de lixiviação/contato do ácido com a casca ou com a cinza é realizado a quente e que a maioria dos trabalhos utiliza lavagem na casca, antes da queima.

De acordo com Krishnarao et al. (2001), realizar a lavagem ácida da casca antes da queima evita a formação de partículas pretas, já que ocorre a remoção do K, que é o principal responsável pela formação de carbono não queimado nas cinzas. Os autores explicam que o K atua como um catalisador para a cristalização da sílica e, além disso, quando ocorre o aumento da temperatura acima do ponto de dissociação do K₂O (≈347°C), é provocada fusão de superfície das cinzas, o que bloqueia as vias para o transporte de oxigênio (O₂) e dióxido de carbono (CO₂), resultando na retenção de carbono não oxidado (não queimado).

Além de diminuir a formação de partículas pretas na cinza, quando retirados antes da queima da casca, a remoção de álcalis e outros contaminantes também é muito importante

para determinadas aplicações. Conforme Sun e Gong (2001), como a SiO_2 é o principal componente da CCA, a purificação normalmente não é necessária, mas as impurezas podem ter efeito negativo em algumas aplicações. Santos (2006) explica que para uso como material pozolânico na construção civil, a presença de certos minerais (principalmente Na_2O ou K_2O) podem ocasionar uma reação química com hidróxidos, chamada reação álcali-agregado, podendo provocar deterioração do concreto. Para emprego como agente de reforço em polímeros, algumas aplicações também exigem elevada pureza. No encapsulamento de semicondutores, por exemplo, são necessários materiais com baixas contaminações por íons, particularmente cloro e sódio (LIOU, 2003; KERSTING, 2004). Dessa forma, para estas aplicações justificam-se os processos de lixiviação ácida.

2.2.3 Aplicações da CCA

A literatura apresenta várias pesquisas que demonstram o aproveitamento da CCA na elaboração de diversos materiais e em várias indústrias, como uso como material adsorvente, fabricação de revestimentos e pigmentos, aplicação em polímeros, produção de vidros, isolantes térmicos, materiais refratários e uso na construção civil (SOLTANI et al., 2015; DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001).

A CCA apresenta utilização já consolidada como material pozolânico para emprego na construção civil. Vários pesquisadores estudaram a incorporação da CCA em concretos e argamassas ou substituindo o cimento Portland, entre outros (CALHEIRO, 2011). Jamil et al. (2013) descrevem em seu trabalho que a CCA é um material cimentício suplementar já estabelecido, contribuindo de duas formas importantes na qualidade de concretos e argamassas: através do efeito fíler (de preenchimento) e das reações pozolânicas. De acordo com Cordeiro, Toledo Filho e Fairbairn (2009), a substituição parcial do cimento Portland por CCA pode aumentar os valores de resistência à compressão e melhorar a performance com relação a penetração de íons cloreto, em função da densificação da microestrutura do concreto.

Foletto et al. (2005) descrevem em seu trabalho as diversas alternativas tecnológicas para o aproveitamento das cinzas de casca de arroz. Entre elas, além de ser uma alternativa para construção civil, os autores colocam:

- Produção de carbetos de silício (SiC), onde a CCA é uma fonte de baixo custo para a obtenção do material, que pode ser usado como reforço para

produção de cerâmicas, material para aplicações em dispositivos de semicondutores, entre outras.

- Produção de sílica pura, que pode ser obtida a partir da CCA através de processos térmico-químicos.
- Utilização como carga em polímeros, a CCA pode ser utilizada como carga de reforço em compostos de borracha natural, em substituição a outros materiais, para promover melhores propriedades mecânicas como tensão, dureza, alongação e acréscimo de massa fornecendo, assim, um composto de borracha com melhor desempenho. Sun e Gong (2001) destacam que o uso da CCA como material de reforço em diversos polímeros resulta em compostos com melhores propriedades físicas, térmicas, resistência à umidade, e de processamento, além de melhorias econômicas.
- Uso como adsorventes, diversos trabalhos sugerem a utilização da CCA como material adsorvente. Kieling, Brehm e Moraes (2009) constataram potencialidade do uso para remoção de cromo hexavalente. Manique et al. (2012) confirmaram a possibilidade de utilização da CCA para purificação de biodiesel proveniente de óleo de fritura e Berwanger Filho (2014) demonstrou que a CCA também é um bom adsorvente para remoção de hidrocarbonetos de petróleo em efluentes petroquímicos com baixas concentrações destes contaminantes.
- Uso como suporte de catalisadores metálicos para preparação de catalisadores a base de níquel, usados em reações catalíticas, como metanação de CO e CO₂.
- Síntese de zeólitas, a CCA por possuir elevados teores de silício, pode ser utilizada como fonte deste elemento na preparação de zeólitas.
- Produção de diferentes tipos de silicatos, como mulita, cordierita, glicolatos reativos e tri(catecolato)silicato.

A Figura 2 sintetiza e exemplifica aplicações da casca de arroz e da CCA.

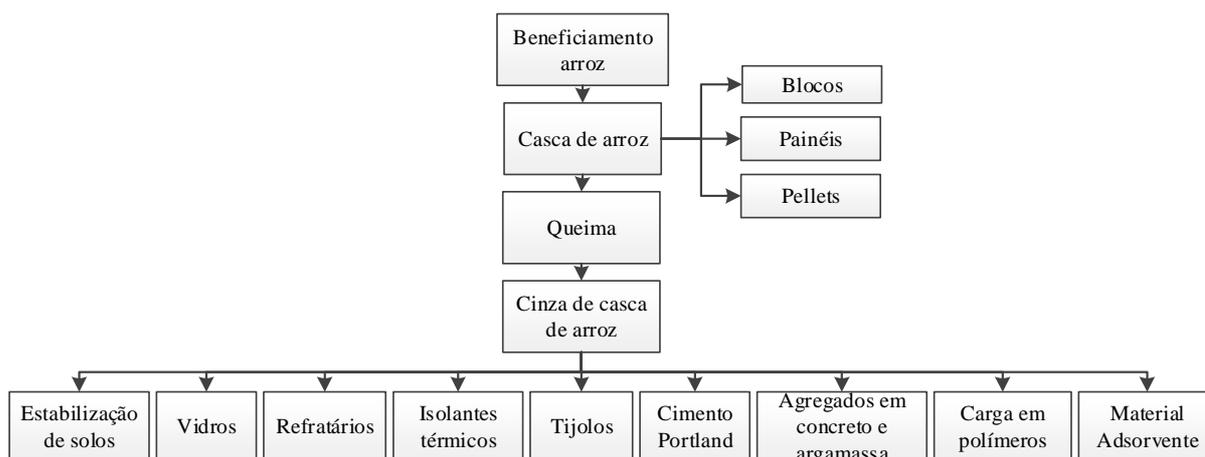


Figura 2 – Aplicações da CCA.

Fonte: Adaptado de Della, Kühn e Hotza (2001).

Chandrasekhar, Pramada e Praveen (2005) ressaltam que cada aplicação requer propriedades específicas, como elevada reatividade para cimento e concreto, pureza química para a síntese de materiais avançados, granulometria adequada para aplicações como carga em polímeros e elevada área superficial e porosidade para adsorção e propriedades catalíticas.

2.3 SÍLICA

O silício é encontrado na crosta terrestre na forma de sílica, como areia ou cristais de rocha e também como silicato de alumínio (WIEBECK; HARADA, 2005). Cerca de 95% da crosta terrestre é constituída por minerais do grupo dos silicatos, aluminossilicatos (argilas) ou sílica. São os principais constituintes dos solos, rochas areias e seus produtos de decomposição (BUDEMBERG, 2013). A sílica possui alta estabilidade química e térmica, expansão térmica muito baixa e elevada resistência a choques térmicos.

Apesar da sílica apresentar fórmula química simples – SiO_2 , pode existir em uma variedade de formas, cada uma com suas próprias características estruturais, bem como com diferentes propriedades químicas e físicas. Geralmente, a estrutura da SiO_2 é baseada em um tetraedro SiO_4 , onde cada átomo de silício se liga a quatro átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de silício (ADAM; APPATURI; IQBAL, 2012).

Callister e Rethwisch (2010) explicam que, estruturalmente, a SiO_2 é uma rede tridimensional gerada quando os átomos de oxigênio em cada canto do tetraedro são compartilhados por tetraedros adjacentes. Assim, o material é eletricamente neutro e todos os

átomos possuem estruturas eletrônicas estáveis. Nestas circunstâncias, a proporção de Si e de O é de 1:2.

Estruturalmente, a sílica pode ser cristalina, se estes tetraedros estiverem dispostos de maneira regular e ordenada, ou amorfa, quando estiverem dispostos de forma aleatória. Existem três formas cristalinas polimórficas primárias da sílica: o quartzo, a cristobalita e a tridimita, conforme mostra a Figura 3. As suas estruturas são relativamente complexas e os átomos não estão intimamente reunidos, por isso as sílicas cristalinas têm densidades relativamente baixas. O quartzo, por exemplo, tem uma densidade de apenas $2,65\text{g/cm}^3$. Sob a forma amorfa, a sílica é normalmente chamada de sílica fundida ou sílica vítrea. Assim como na sílica cristalina, o tetraedro SiO_4^{4-} é a unidade básica, porém além desta estrutura, existe considerável desordem (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

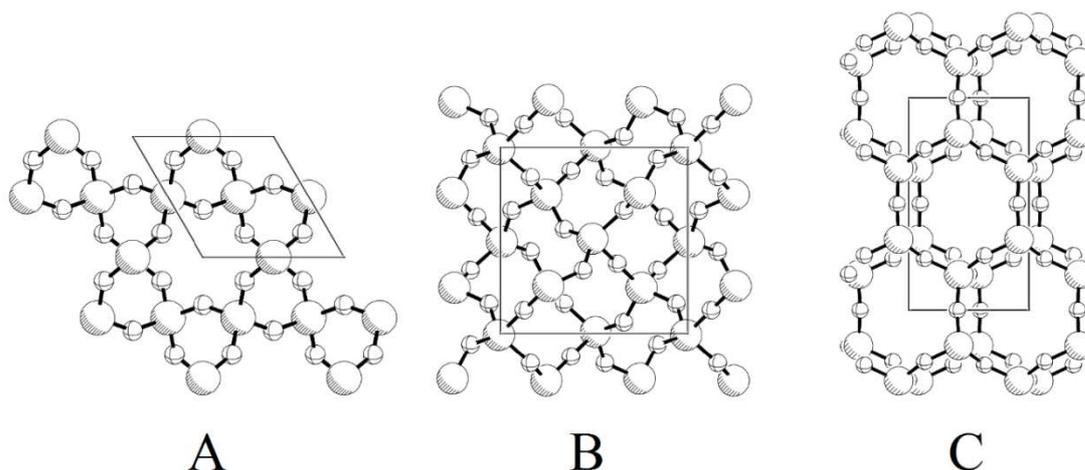


Figura 3 – Arranjo estrutural da sílica: quartzo (A); cristobalita (B); tridimita (C) (esferas grandes representam Si e pequenas O).

Fonte: Adaptado de Demuth et al. (1999)

A cristobalita é uma forma alotrópica da sílica estável entre as temperaturas de $1470\text{-}1705^\circ\text{C}$, mas que também pode ocorrer fora do seu domínio de estabilidade como uma fase metastável. A sequência teórica das transformações de sílica por aquecimento envolve α -quartzo, β -quartzo (573°C), β -tridimita (870°C) e β -cristobalita, que tem uma estrutura cúbica (1470°C), observando ainda que a formação de β -tridimita requer impurezas particulares para estar presente (PALMER, 1994 apud PAGLIARI et al., 2013). Dessa forma, existem diferentes formas de SiO_2 , cada uma das quais tem uma estrutura diferente a altas e baixas temperaturas, conforme ilustra a Figura 4.

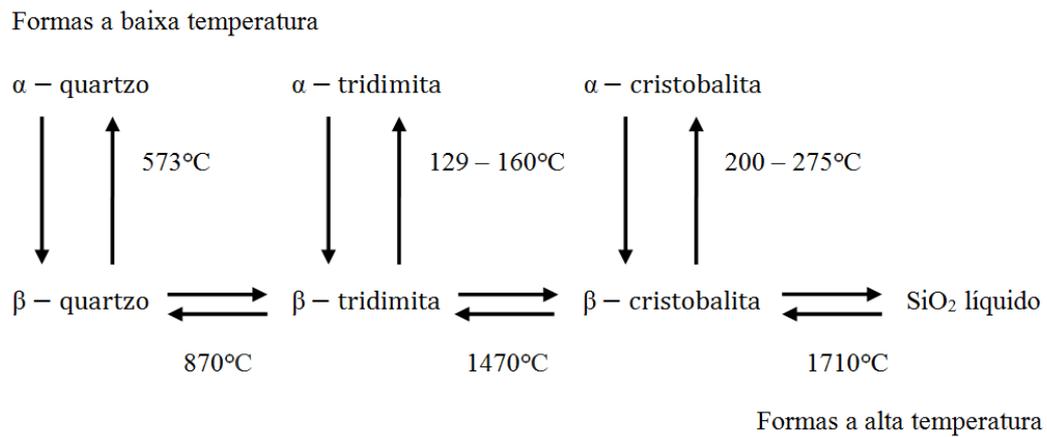


Figura 4 – Tipos de SiO₂ e suas transformações.

Fonte: Lee (1999) apud Budenberg (2013).

Para aplicação na área de polímeros é muito importante entender a composição química da superfície da sílica. As unidades tetraédricas de SiO₄ distribuídas aleatoriamente, possuem grupos siloxanos, Si–O–Si, em seu interior e a sua superfície é praticamente toda coberta por grupos silanóis, Si–OH, que são polares e considerados quimicamente ativos. Os silanóis na superfície da sílica podem ser do tipo isolado, um átomo de silício ligado a apenas um grupo hidroxila, geminal, um único átomo de silício ligado a dois grupos hidroxilas ou vicinal, quando dois átomos de silício estão ligados a dois grupos hidroxilas, conforme mostra a Figura 5 (KAEWSAKUL, 2013; VILAR, 2007).

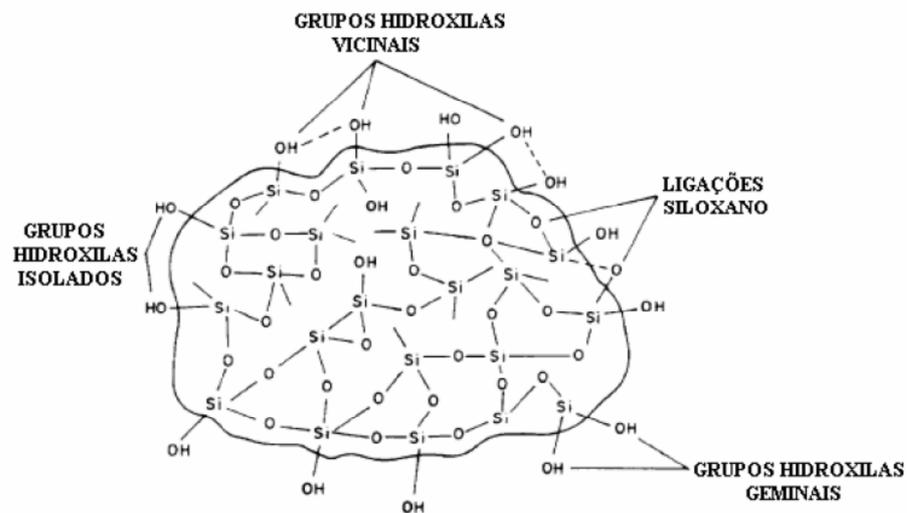


Figura 5 – Estrutura da superfície da sílica com as 3 formas de grupos silanol: geminal, isolado e vicinal.

Fonte: Vilar (2007).

Em função da sua natureza polar, a sílica pode apresentar baixa compatibilidade nas matrizes poliméricas, ser de difícil dispersão no polímero e também pode ocorrer separação de fases durante a polimerização em sistemas com uma interação interfacial pobre. Além disso, quando uma grande quantidade de sílica é incorporada, a viscosidade aumenta substancialmente, tornando as misturas de difícil processabilidade e causando desgaste excessivo de equipamentos (KAEWSAKUL, 2013; VILAR, 2007). Nestes casos o uso de agentes de acoplamento pode auxiliar na melhora da compatibilidade entre as fases, nas forças de dispersão e comportamento de fluxo, na interface que separa as resinas, cargas e substratos. O agente de acoplamento tem a função de melhorar a interação entre a carga inorgânica e a matriz polimérica, orgânica. Seu uso fornece diversas vantagens ao sistema, como menor viscosidade, melhor dispersão de carga na resina e melhoria das propriedades mecânicas e elétricas. Os agentes de acoplamento mais comuns são os de silano, como o trimetoxisilano 3-glicidiloxipropil e 3-aminopropiltriethoxisilano (PONYRKO et al., 2013; HEO; PARK, 2012). O mecanismo de reação sistemática de silanos com a sílica é ilustrado na Figura 6.

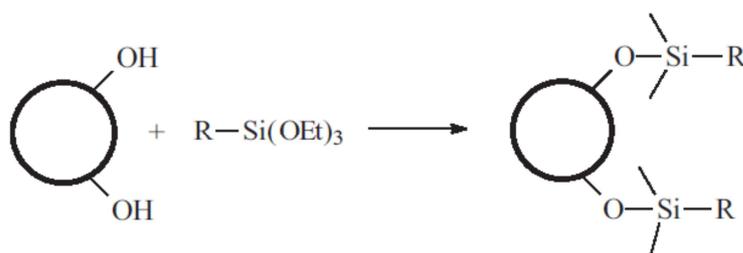


Figura 6 – Mecanismo de reação entre a sílica e silanos.

Fonte: Wypych (2000).

2.3.1 Processos de Obtenção da Sílica

Existem diversos tipos diferentes de sílica naturais e sintéticas, que apresentam diferentes propriedades. A sílica fundida é fabricada a partir do quartzo de alta pureza, em altas temperaturas, que variam de 1000 a 1200°C. Os processos de fabricação da sílica podem ser distintos dependendo das propriedades do material que se quer obter. A Tabela 4 apresenta diferentes tipos de sílica e seu respectivo processo de fabricação (WIEBECK; HARADA, 2005).

Tabela 4 – Processo de fabricação de diferentes tipos de sílica.

| Sílica | Processo |
|-------------------------------------|--|
| Sílica cristalina | Minério é moído em um moinho, e processado para remover substâncias estranhas. |
| Sílica microcristalina | Provém de depósitos naturais com grandes pedras, elas são moídas e pulverizadas. Equipamentos são utilizados para separar esse material, passando por muitas peneiras, variando de 200 mesh até 1 250 mesh. |
| Sílica microcristalina Novaculit | É um pó branco, proveniente de uma pedra. Esse processo utiliza silanos para um tratamento químico modificador de superfície. São organofuncionais e hidrofóbicos. |
| Sílica diatomácea | Moída, seca e aquecida em corrente de ar. Após a separação, o pó natural é calcinado em fornos rotativos. Os produtos de coloração branca de vários tamanhos de partículas são produzidos por sistema de classificação por ar. |
| Sílica fundida | Sílica fundida é produzida a partir de quartzo de alta pureza, em fornos utilizando eletrodos de grafita |

Fonte: Wiebeck e Harada (2005).

Já as sílicas sintéticas são comercialmente divididas em 5 tipos a sílica precipitada, dióxido de silício, silício aluminato de sódio, sílica gel e sílica anidra. A sílica gel e sílica precipitada são também conhecidas como sílicas hidratadas, pois são produzidas por processo úmido. Sílicas produzidas através de processo pirogênico são conhecidas como sílicas anidras (WIEBECK; HARADA, 2005).

Como pode ser visto, o processo de produção e beneficiamento depende do tipo de sílica que se quer obter e das suas propriedades. Entretanto, de modo geral, o processo de tratamento do minério até o beneficiamento granulométrico segue como o padrão para todos os minérios. O que muda é a sua purificação (LUZ; SAMPAIO; ALMEIDA, 2004). Haus, Prinz e Priess (2012) salientam que a conversão de quartzo bruto em produtos de alta pureza necessita de tecnologia de cominuição avançada. Operações mecânicas, físicas, químicas e térmicas são necessárias para separar ou dissolver as impurezas. Os autores apresentam como principais etapas do processo, de forma resumida, o pré-processamento (mecânico), processamento físico, lixiviação química e tratamento térmico. A etapa de pré-processamento, depende das características do minério, mas consiste basicamente moagem, fragmentação e classificação. Após o processamento físico, realizado para remover impurezas liberadas no estágio anterior, consiste em operações como separação magnética, flotação, fragmentação e classificação de tamanho de partícula do produto. O tratamento químico é um complemento importante para os métodos de processamento físicos, é realizado por lavagem ácida, lixiviação e cloração à quente. Por último, é realizado tratamento térmico para melhorar o comportamento de fusão devido à remoção de inclusões de fluido (HAUS; PRINZ; PRIESS, 2012).

2.3.2 Aplicações da Sílica

De modo geral as sílicas são utilizadas para uma série de aplicações em diversas áreas. A sílica é uma matéria-prima básica amplamente utilizada em indústrias de eletrônicos, cerâmicas, polímeros e materiais (CARMONA et al., 2013).

Pura ou como mineral, a sílica é o componente básico das cerâmicas, sendo empregada como matéria-prima para a fabricação de vidros, refratários, isolantes térmicos e abrasivos. Na construção civil, na forma de areia, é usada como matéria-prima para produção de concretos e argamassas. A sílica ativa, geralmente obtida como subproduto do processo de fabricação de silício metálico e ligas de ferrosilício, é empregada com adição mineral na confecção de concretos convencionais e de alto desempenho (POUEY, 2006).

A sílica vítrea é amplamente utilizada como material básico para fibras ópticas e dispositivos na indústria de telecomunicações, indústria óptica, projetores e outras aplicações especializadas. Na indústria de eletrônica, a principal aplicação é como material de carga em *epoxy molding compound* (EMC) para encapsulamento de semicondutores (HAUS; PRINZ; PRIESS, 2012).

A sílica cristalina é muito utilizada como carga em materiais poliméricos e nos materiais de engenharia. Nos plásticos termocurados, utiliza-se este tipo de sílica para se atingir estabilidade, boas propriedades elétricas, aumentar condutividade térmica e reduzir custo final do material. Já em elastômeros, são usadas para produtos em borracha de silicone. Em borrachas termocuráveis e resinas de silicone, são utilizadas como agente de reforço. As sílicas reduzem custo e preservam boas propriedades elétricas (WIEBECK; HARADA, 2005).

A sílica microcristalina é utilizada em compostos de poliéster, adesivos, poliuretana, resinas epóxi e borrachas de silicone. Já a sílica microcristalina Novaculit é aplicada em epóxi, poliamidas, náilon, borrachas de silicone, poliuretanos, fenólicas, poliéster, PET, PPS. Possibilita melhores propriedades em quase todos termoplásticos, especialmente o polipropileno, poliuretano e poliéster. Enquanto a sílica diatomácea é mais utilizada em filmes poliméricos. A sílica fundida é um excelente reforço para os plásticos. Serve especialmente para aplicações elétricas. Apresenta características físicas melhores em plásticos do que em muitas fibras minerais. Permite alta carga, baixa expansão térmica e excelente resistência a choque térmico. É usada em silicone, epóxi e fluorcarbonos. Em epóxi oferece um excelente alongamento por unidade de peso. O baixo peso específico da sílica fundida permite a redução do peso específico do composto em que é aplicada. Geralmente oferece melhorias em dureza, espessura, propriedades térmicas, energia de superfície,

constante dielétrica, forma geométrica e pureza. Combinações desta sílica e modificações na superfície têm recebido muita atenção, pois há comprovações de benefícios no consumo deste material em plásticos reforçados para melhorar suas propriedades e seus processos de produção. É também muito utilizada em tintas, asfaltos e revestimentos de moldes de areia; é inerte, dura e mecanicamente resistente (WIEBECK; HARADA, 2005).

2.4 POLÍMEROS

A palavra “polímero” deriva dos vocábulos gregos *poly* e *mero*, que juntos significam “muitas partes” (ADAMIAN, 2008). Dessa forma, os polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra- e intermoleculares. São constituídos por unidades estruturais repetitivas, unidas entre si por ligações covalentes (MANO; MENDES, 1999).

Os polímeros incluem a família dos plásticos e borrachas. Em geral são compostos orgânicos quimicamente constituídos por carbono, hidrogênio e outros elementos não metálicos. Possuem densidades tipicamente baixas, não sendo tão rígidos e fortes quando comparados com materiais metálicos e cerâmicos. Entretanto, com base na sua densidade baixa, muitas vezes sua resistência e rigidez por unidade de massa são comparáveis com metais e materiais cerâmicos. Além disso, muitos polímeros são extremamente dúcteis e maleáveis, sendo facilmente conformados em moldes complexos. De modo geral, são relativamente inertes quimicamente e não reativos em um grande número de ambientes. Além disso, apresentam baixa condutividade elétrica e são materiais não-magnéticos (CALLISTER; RETHWISCH, 2010). O termo “plástico” surgiu devido à facilidade de conformação e moldagem apresentada pelos polímeros termoplásticos, ao serem aquecidos. Já o termo “resina”, inicialmente aplicado à exsudação de plantas, é atribuído ao material de base do polímero, sendo uma substância amorfa ou uma mistura de substâncias, de peso molecular intermediário ou alto. As resinas são insolúveis em água, mas solúveis em determinados solventes orgânicos, à temperatura ambiente podem ser sólidas ou líquidas de alta viscosidade (ADAMIAN, 2008).

Os polímeros podem ser inicialmente classificados de acordo com sua origem, podendo ser naturais ou sintéticos (MANO; MENDES, 1999). Quanto ao número de monômeros envolvidos na formação da cadeia macromolecular são divididos em homopolímeros e copolímeros. Sendo os homopolímeros aqueles provenientes de um único

monômero, e os copolímeros os que possuem duas ou mais unidades repetitivas monoméricas diferentes (PAOLI, 2009). Em relação ao método de preparação, podem ser classificados em polímeros de adição, quando ocorre simples reação de adição, polímeros de condensação, obtidos por reação de condensação com formação de subprodutos. Além destes, existem outros métodos menos comuns como ciclização, abertura de anel ou modificação de polímeros, através de reações químicas em polímeros já existentes (MANO; MENDES, 1999).

Também podem ser classificados de acordo com as características de fusibilidade e/ou solubilidade, em termoplásticos e termorrígidos (ou termofixos) (MANO; MENDES, 1999). Os termoplásticos são aqueles que fundem por aquecimento e solidificam por resfriamento, de modo reversível, podendo ser moldados por diversas vezes. Os termorrígidos são moldados na forma de pré-polímero e depois são submetidos a um processo de “cura”, quando assumem a sua forma definitiva sem poderem ser moldados novamente por aquecimento (PAOLI, 2009). Os polímeros termofixos assumem estrutura reticulada tridimensional, com ligações cruzadas, assim esta categoria de polímeros, após passar pela reação de cura, tornam-se materiais infusíveis e sua estrutura não pode ser desfeita por uma simples adição de calor. Dessa forma, os polímeros termorrígidos ao serem submetidos ao primeiro ciclo de amolecimento por aquecimento, moldagem e endurecimento, não podem ser novamente amolecidos e moldados.

Os termoplásticos de uso geral são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliestireno de alto impacto (HIPS), copolímero (estirenoacrilonitrila) (SAN), copolímero (etileno-acetato de vinila (EVA), poli (cloreto de vinil) (PVC), poli (acetato de vinila) (PVAc), poli (cloreto de vinilideno) (PVDC) e poli (metacrilato de metila) (PMMA). Já os termorrígidos mais usados são as resinas: epóxi (ER), fenol formaldeído (PR), ureia-formaldeído (CUR) e melamina-folmaldeído (MR) (WIEBECK; HARADA, 2005).

A resina epóxi ou poliepóxido é um polímero capaz de reagir com uma variedade de funções químicas, resultando em um material termorrígido, insolúvel e infusível, em função das diversas ligações cruzadas que ocorrem durante o processo de cura (polimerização). A resina epóxi é definida como uma molécula que contém mais de um grupo epóxi. Um epóxi, conforme ilustra a Figura 7, é um éter cíclico, com um anel de três membros (óxido de etileno), podendo ser conhecido também como oxirano ou grupo etóxi. As resinas epóxi comerciais contêm hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos ou espinhas dorsais (NASCIMENTO, 2010; YANG, 1998).

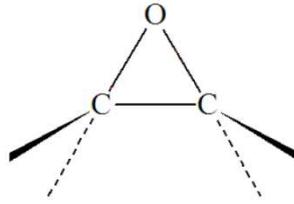


Figura 7 – Anel epóxi.

Fonte: Adaptado de Bhatnagar (1996).

Em geral, as características básicas das resinas epóxi são baixa viscosidade, alta velocidade de cura, baixa contração durante a cura, alto poder adesivo e aderência, excelentes propriedades mecânicas, de isolamento elétrico e resistência à abrasão, baixa contração, alta resistência química, térmica e à corrosão (RODRIGUES, 1991).

A resina epóxi é resultante de reações de poli condensação. As resinas epóxi mais comuns são produzidas a partir de uma reação entre epícloridrina (ou cloreto glicidil éter) e bisfenol-A (ou 4,4-difenilol-propano), resultando na resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), conforme mostra a Figura 8. Esta resina é bifuncional, pois contém dois grupos epóxi por molécula (BHATNAGAR, 1996).

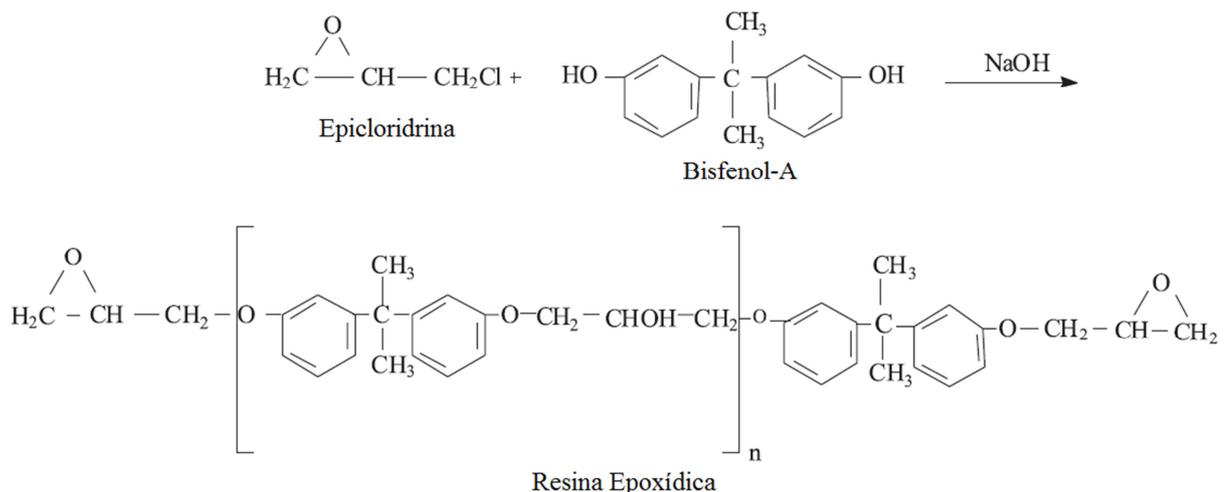


Figura 8 – Obtenção da resina epóxi (DGEBA), a partir da epícloridrina e do Bisfenol-A (difenilol-propano).

Fonte: Adaptado de Yang (1998).

As resinas epóxi líquidas comerciais são preparadas usando diferentes razões molares de bisfenol-A e epicloridrina para originar produtos de diferentes pesos moleculares. O valor de n pode variar entre 0 a 30, sendo esse valor determinante para as aplicações finais da resina, que é líquida quando $n < 1$ e sólida quando $n > 2$. Resinas epóxi sólidas de elevado peso molecular, tem valores de n variando de 2 a 30, sendo preparadas por reação de extensão da cadeia de resina epóxi líquida com bisfenol-A, utilizando reagentes inorgânicos básicos, como hidróxido de sódio (NaOH) ou carbonato de sódio (Na_2CO_3) como catalisadores. Resinas sólidas de peso molecular mais baixo possuem valores de n até 3.7 e são preparadas diretamente a partir de epicloridrina, bisfenol-A e uma quantidade estequiométrica de NaOH (YANG, 1998; BHATNAGAR, 1996).

A performance e características finais das resinas podem ser controladas pela quantidade de bisfenol-A usado (características como tenacidade, rigidez, e resistência a altas temperaturas), pelas ligações químicas feitas pelo éter (resistência química), e pelos grupos hidroxila e epóxi presentes (propriedades adesivas e reatividade com diversos agentes químicos de cura). Além do bisfenol, outros polióis como glicóis alifáticos e novolacas são usados para fazer resinas especiais (KERSTING, 2004).

Os produtos contendo funções químicas que reagem com os grupos epóxi da resina são denominados agentes de cura ou endurecedores. Catalisadores podem ser utilizados para acelerar a reação da resina epóxi com o agente de cura ou promover tais reações em diferentes condições de temperaturas (NASCIMENTO, 2010; YANG, 1998).

Os endurecedores comumente usados para converter epóxios em resinas termofixas incluem anidridos e aminas entre outros reagentes (KERSTING, 2004). Para facilitar o processamento e modificar as propriedades das resinas curadas, outros agentes podem ser incluídos na sua composição, como cargas, solventes, diluentes, plastificantes e aceleradores (RODRIGUES, 1991).

Em função dos agentes de cura e cargas empregadas, podem ser obtidas diferentes propriedades, levando a diversificadas aplicações, sendo as principais como revestimentos, adesivos e materiais compósitos (NASCIMENTO, 2010). Mano e Mendes (1999) apresentam como aplicações predominantes a fabricação de tintas, para diversos fins, adesivos para metal, cerâmica e vidro; produção de moldes e matrizes para ferramentas industriais; fabricação de compósitos com fibra de vidro, de carbono ou de poliamida aromática, para indústria aeronáutica; manufatura de componentes de equipamentos elétricos e circuitos impressos e encapsulamento de componentes eletrônicos.

2.5 COMPÓSITOS

Muitas tecnologias atuais exigem materiais com combinações incomuns de propriedades que não podem ser atendidas por ligas convencionais de metal, cerâmica e materiais poliméricos. Assim, um compósito é um material constituído pela combinação de dois (ou mais) materiais individuais. O objetivo de criação de um compósito é associar e agregar as melhores propriedades de ambos, originando combinações de propriedades que não são exibidas por um único material (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

Os compósitos podem ser resultado de diferentes tipos de combinação de materiais. São constituídos de uma matriz, que pode ser um polímero, uma cerâmica ou metal, e o reforço, que atua agregado à matriz e que fornece as propriedades mecânicas desejadas ao compósito. Alguns materiais que ocorrem naturalmente são também considerados compósitos, como por exemplo, a madeira (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

Um dos compósitos mais comuns é a fibra de vidro incorporada a resina epóxi ou poliéster. Este compósito tem as melhores propriedades de cada componente, produzindo um material que é superior a qualquer um dos componentes separadamente. As fibras de vidro são relativamente fortes e duras (mas também quebradiças), enquanto que o polímero é dúctil (mas também fraco e flexível). Assim, o compósito resultante é relativamente rígido e forte, flexível e maleável e possui densidade baixa (CALLISTER; RETHWISCH, 2010; SHACKELFORD, 2008).

2.6 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nos últimos anos, os polímeros e os seus compostos estão lentamente substituindo materiais convencionais em muitas aplicações de engenharia (ROUT; SATAPATHY, 2012).

Os compósitos de matriz polimérica são constituídos de uma resina polimérica como matriz e fibras ou cargas minerais como meio de reforço. Esses materiais são usados na mais ampla diversidade de aplicações dos compósitos, bem como nas maiores quantidades, em vista de suas propriedades à temperatura ambiente, de sua facilidade de fabricação e de seu custo (FARIA, 2007).

As cargas ou agentes de reforço são usadas, em geral, para proporcionar melhor estabilidade dimensional, melhorar propriedades de resistência elétrica, mecânica e ao calor,

entre outras, além de enfrentar as limitações conhecidas dos polímeros, como a baixa rigidez e baixa resistência mecânica e ainda expandir suas aplicações em diferentes setores (FERRO; SILVA; WIEBECK, 2007; FU et al., 2008).

Os materiais mais utilizados como cargas em polímeros são as fibras de vidro e carbono, cargas minerais como o carbonato de cálcio, óxido de alumínio, talco e sílica, nano e microsílca, silicatos, nanotubos de carbono, entre outras. Essas cargas minerais alteram a resistência a altas e baixas temperaturas, proporcionam estabilidade dimensional (diminuição da contração na moldagem) e diminuição da absorção de água (FERRO; SILVA; WIEBECK, 2007; FU et al., 2008). Costa et al. (2003) colocam que na produção de elastômeros, a sílica e o negro de fumo são as cargas de reforço mais usadas, e que embora o negro de fumo ainda seja mais usado, o conhecimento sobre o fenômeno de reforço tem levado ao emprego cada vez maior da sílica.

Kwon et al. (2008) destacam que a forma, tamanho, percentual adicionado e a área específica das cargas afetam significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos. Dessa forma, o efeito do tamanho da partícula e da sua distribuição tem sido estudado para muitos tipos de cargas. Khalil (2008) salienta que várias pesquisas apontam que menores tamanhos de partícula (com distribuição granulométrica adequada) levam a melhores propriedades mecânicas. Nakamura et al. (1992) estudaram o efeito do tamanho das partículas (variando de 2 a 50 μm) de sílica sobre as propriedades mecânicas de resinas epóxi e concluíram que menores partículas com distribuição granulométrica mais estreita resultam em melhores propriedades mecânicas.

Contudo, Ragosta et al. (2005) colocam, que de modo geral, para utilização em matrizes poliméricas, as cargas têm tamanho de partícula variando entre 5-100 μm de diâmetro e são usadas em percentuais de 15 a 30%. A quantidade máxima utilizada sempre é limitada pela deterioração resultando em características de processamento e resistência à fratura.

Muitos estudos têm sido voltados também para utilização de materiais reciclados ou lignocelulósicos como cargas de reforço. A utilização de resíduos agroindustriais pode solucionar problemáticas ambientais e oferecer a possibilidade de produzir produtos com ampla gama de propriedades físicas e funções (YANG et al., 2007). Chaudhary, Jollands e Cser (2004) apontam ainda que, inúmeros estudos indicam que o desempenho de subprodutos ou resíduos industriais são comparáveis a cargas comerciais, como sílica ou talco e que de acordo com esta tendência, a CCA é identificada como uma carga com grandes potencialidades, em função do seu alto teor de sílica.

2.6.1 Uso da CCA em Compósitos Poliméricos

Pesquisadores começaram a realizar estudos sobre o uso da CCA como cargas em borrachas desde a década de 70. A CCA, usada como carga em polímeros, possibilita melhores propriedades físicas, térmicas, melhor resistência à umidade, e de processamento, bem como economia no processo (SUN; GONG, 2001).

Sun e Gong (2001) relatam que as condições de queima são muito importantes para o uso da CCA em materiais poliméricos. A CCA não deve conter grandes quantidades de carbono, mas a utilização de temperaturas elevadas ou longos tempos de residência pode resultar em uma sílica cristalina, que também não é útil para a maioria das aplicações.

Chaudhary, Jollands e Cser (2004) ressaltam ainda que para uso como agente de reforço, pode ser necessário, modificação física e química da CCA, já que esta possui forma irregular e estrutura porosa. Partículas irregulares podem implicar em obstrução de fluxo e fraca estabilidade dimensional, sendo assim, o beneficiamento por processos de moagem normalmente é usado.

Costa et al. (2003) incorporaram CCA em borracha e compararam com duas cargas comerciais, sílica precipitada e negro de fumo, os pesquisadores observaram que a adição da CCA às composições de borracha natural, em comparação às outras cargas, aumentou significativamente a velocidade de reticulação e diminuiu a energia de ativação.

Ferro, Silva e Wiebeck (2007) estudaram o uso de CCA como carga estrutural em poliamida 6 e poliamida 6.6 em substituição ao talco, que é a carga mineral mais utilizada para conferir estabilidade dimensional a peças injetadas. Usando 30% de CCA ou talco nos compósitos, avaliaram as propriedades mecânicas e concluíram que a CCA é uma alternativa vantajosa para ser usada como carga, já que seu comportamento foi semelhante ao talco, e em algumas condições, melhor.

Alfaro, Dias e Silva (2013) avaliaram a potencialidade de uso de CCA como carga em compósitos de polipropileno comparando também com o talco. Para isso, produziram compósitos usando 20% de CCA e compósitos com 20% de talco e concluíram que as propriedades dos compósitos com CCA foram inferiores as obtidas usando talco. A dureza do compósito aumentou e diminuiu a resistência ao impacto e também à tração. Dessa forma, os autores concluíram que, apesar dos compósitos contendo 20% de CCA terem apresentado resultados inferiores, a CCA pode ser usada como carga para usos menos nobres do polipropileno.

É possível encontrar na literatura muitas pesquisas que utilizam a CCA, e a bibliografia revisada mostra diferentes trabalhos usando CCA como agente de reforço em compósitos de matriz polimérica termoplástica ou borrachas, mas relativamente poucos estudos sobre propriedades de compósitos termofixos, como o epóxi, usando CCA. Isso pode ser visto, por exemplo, na Tabela 5, que mostra pesquisa realizada em Janeiro de 2015, usando como fontes bases de dados internacionais, como *ScienceDirect* e bases de dados nacionais, como o Portal de Periódicos da Capes, com palavras-chave “*Rice husk ash AND Rubber*”, “*Rice husk ash AND Polypropylene*” e “*Rice husk ash AND Epoxy*”. Além disso, pode-se ver ainda nesta Tabela que utilizando os termos “*Silica AND Epoxy*” encontra-se um grande número de trabalhos usando a sílica como carga em matriz epóxi, para diferentes aplicações de engenharia.

Tabela 5 – Pesquisa de palavras-chave realizada em Janeiro de 2015.

| Tipo | Localização | Fonte | Palavras-chave | Campo | Resultados |
|-------------|--------------------------|----------------------|--|---------------------------------|-------------------|
| Base | Nacional e Internacional | Periódicos Capes | <i>Silica</i> | Título | 126.146 |
| Base | Internacional | <i>ScienceDirect</i> | <i>Silica</i> | <i>Abstract, Title, Keyword</i> | 64.163 |
| Base | Nacional e Internacional | Periódicos Capes | <i>Rice husk ash</i> | Título | 1.269 |
| Base | Internacional | <i>ScienceDirect</i> | <i>Rice husk ash</i> | <i>Abstract, Title, Keyword</i> | 518 |
| Base | Nacional e Internacional | Periódicos Capes | <i>Silica AND Epoxy</i> | Título | 1.008 |
| Base | Internacional | <i>ScienceDirect</i> | <i>Silica AND Epoxy</i> | <i>Abstract, Title, Keyword</i> | 524 |
| Base | Nacional e Internacional | Periódicos Capes | <i>Rice husk ash AND Rubber</i> | Título | 62 |
| Base | Internacional | <i>ScienceDirect</i> | <i>Rice husk ash AND Rubber</i> | <i>Abstract, Title, Keyword</i> | 11 |
| Base | Nacional e Internacional | Periódicos Capes | <i>Rice husk ash AND Polypropylene</i> | Título | 45 |
| Base | Internacional | <i>ScienceDirect</i> | <i>Rice husk ash AND Polypropylene</i> | <i>Abstract, Title, Keyword</i> | 6 |
| Base | Nacional e Internacional | Periódicos Capes | <i>Rice husk ash AND Epoxy</i> | Título | 10 |
| Base | Internacional | <i>ScienceDirect</i> | <i>Rice husk ash AND Epoxy</i> | <i>Abstract, Title, Keyword</i> | 0 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Entre os trabalhos relevantes utilizando CCA e epóxi, Suwanprateeb e Hatthapanit (2002) investigaram a viabilidade da utilização de CCA como carga em resina epóxi para aplicações elétricas e eletrônicas, comparando com as cargas comerciais de sílica cristalina e

sílica fundida e frações variando entre 20-60% de carga. Os autores caracterizaram os compósitos através das análises de viscosidade da mistura (resina epóxi e carga, sem a adição de endurecedor, medida com viscosímetro de Brookfield), absorção de água (usando ASTM D570), determinação do coeficiente de expansão térmica, resistência à tração e teste de impacto (*Charpy*). Os compósitos com CCA apresentaram maior viscosidade de mistura, coeficiente de expansão térmica e percentual de absorção de água. No entanto, a resistência ao impacto de todos os compósitos foi semelhante e a resistência à tração e alongamento na ruptura dos compósitos com sílica foram ligeiramente superiores.

Azadi, Bahrololoom e Heidari (2011) estudaram os efeitos da adição de diferentes CCAs (branca e preta, ambas queimadas a 700°C) como agentes de reforço sobre o comportamento mecânico de revestimentos epóxi. Os pesquisadores estudaram dois teores de adição: 10 e 20%, sendo que o diâmetro médio das partículas das CCAs era inferior a 50µm. Foram realizados ensaios de desgaste de pino contra disco e os mecanismos de desgaste foram estudados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), testes de dureza e ensaios de flexão. Os resultados mostraram que a adição de CCA melhorou a resistência ao desgaste, resistência a arranhões e alongamento, sendo que a adição de 20% de CCA preta reduziu o coeficiente de atrito em relação a CCA branca, dessa forma foi concluído que o uso da CCA pode melhorar algumas propriedades mecânicas de revestimentos epóxi.

Ozioko (2011) também estudou o comportamento de desgaste de compósitos de epóxi com cinzas de casca de arroz obtidas em diferentes temperaturas de carbonização (850, 900 e 950°C). Os compósitos foram produzidos contendo 10, 20, 30 e 40% de CCA por agitação manual e o comportamento de desgaste foi estudado por ensaios de pino contra disco. As diferentes CCAs estudadas pelo autor mostraram comportamento uniforme, sendo que os compósitos de cinzas carbonizadas a 950°C mostraram taxas de desgaste menores comparadas às demais temperaturas.

Stefani et al. (2006) avaliaram as propriedades mecânicas e estabilidade térmica de espumas epóxi com cinza de casca de arroz (também branca e preta). As espumas epóxi foram preparadas a partir de sistemas comerciais com diferentes quantidades de cinzas (0; 6,8; 12,8; 18,0 e 22,7% em peso). A incorporação da cinza modificou a morfologia final da espuma e, para todos os percentuais, o módulo de resistência e os resultados específicos mostraram que a cinza branca foi mais eficaz como agente de reforço do que a cinza preta.

Tumiran et al. (2012) estudaram a performance de isoladores poliméricos confeccionados utilizando um sistema epóxi-endurecedor-CCA, com percentuais variando de

5 a 25% de CCA. Os pesquisadores realizaram diversos testes de envelhecimento em câmaras com diferentes condições de temperatura e umidade relativa e efetuaram testes elétricos, concluindo que as amostras com elevado teor de carga apresentam maior hidrofobicidade, menor densidade de depósito de sal e menor fuga de corrente crítica, provocando aumento da tensão de descarga disruptiva.

Recentemente Kanimozhi et al. (2014) pesquisaram compósitos de resina epóxi de bisfenol-A, como matriz, bismaleimida como endurecedor e sílica derivada da CCA como reforço, em diferentes percentuais (0,5, 1 e 1,5%), funcionalizadas com agente de acoplamento glicidoxi-propil-trimetoxi-silano. Os compósitos foram caracterizados através das técnicas de calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, ensaios mecânicos de tração, impacto, flexão e dureza, além de propriedades dielétricas. Os autores concluíram que os nanocompósitos híbridos contendo CCA possuem os maiores valores de temperatura de transição vítrea e melhores propriedades mecânicas do que os confeccionados somente com a matriz epóxi e sustentam que estes podem ser utilizados como revestimentos, adesivos e matrizes para a fabricação de componentes avançados no lugar de epóxi convencional para aplicações de alto desempenho.

Entre outros trabalhos revisados, Prabunathan, Sethuraman e Alagar (2014) utilizaram a CCA para produção de sílica bidimensional mesoporosa (SBA-15), realizaram tratamento de superfície com o agente de acoplamento 3-glicidoxi-propil-trimetoxi-silano e a incorporaram (1, 3, e 5% em peso) em resina epóxi DGEBA para obtenção de nanocompósitos para aplicações em microeletrônica. Os compósitos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho, calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e análise de impedância. As propriedades obtidas para as análises térmicas e dielétricas indicam que os compostos obtidos podem ser usados com sucesso em aplicações de microeletrônica como material dielétrico de custo competitivo.

2.6.2 Compósitos Poliméricos Epóxi/Sílica e Suas Aplicações

Os polímeros de epóxi são largamente utilizados em muitas aplicações de engenharia, como revestimentos, adesivos e matrizes em materiais compósitos (BRAY et al., 2013). As excelentes propriedades do epóxi, como a boa adesão, propriedades mecânicas, propriedades de isolamento, baixo teor de umidade, boa resistência à temperatura, pouca retração e facilidade de processamento o tornam um dos melhores materiais de matriz para

compósitos (FARUK et al., 2012). Os compósitos de matriz epóxi com cargas ou agentes de reforço são amplamente utilizados como revestimentos de superfície de proteção (proteção e decorativos, automotivo, embalagens metálicas, piso industrial, tintas anticorrosivas), aplicações elétricas/eletrônicas (painéis de circuitos impressos, adesivos condutores), compósitos (edifício/construção, marítimo, aviões, satélite, automotivo, tubos, produtos de consumo), ferramentaria e fundição, biossensores, entre outros.

No entanto, o polímero epóxi, por sua elevada densidade de reticulação é relativamente quebradiço, o que limita sua aplicação como material estrutural. A adição de sílica melhora estas propriedades (BRAY et al., 2013). Além de melhorar a processabilidade e propriedades requeridas, a sílica também pode ser usada para reduzir o custo do material (KERSTING, 2004). Kwon et al. (2008) salientam, que as partículas de sílica podem melhorar propriedades elétricas, mecânicas e térmicas dos compósitos poliméricos.

Compósitos de epóxi/sílica são conhecidos como materiais eficientes em aplicações de alto desempenho, como indústrias aeroespacial, aeronáutica, automobilística, de equipamentos esportivos para revestimentos de superfície, na indústria eletrônica para fabricação de placas de circuito impresso e encapsulamento de semicondutores, assim como apresentam características como anti-risco e anticorrosivos, melhor resistência mecânica, térmica estabilidade e menor inflamabilidade (PONYRKO et al., 2013).

2.6.2.1 Aplicação como Revestimento

Para as aplicações de pintura/revestimento, as resinas epóxi não são totalmente satisfatórias em ambientes onde exista alta corrosão ou incrustações, pois apresentam baixa resistência ao impacto, alta rigidez e absorção de umidade. Por isso, também são usados agentes de reforço como sílica ou compostos à base de fósforo para obter-se resina epóxi com propriedades adequadas (KUMAR et al., 2006). Ragosta et al. (2005) ressaltam que, de modo geral, para aplicações de revestimento as cargas são usadas para aumentar a dureza e a resistência à abrasão.

O aço, por exemplo, é um dos materiais industriais mais utilizados e sua proteção é importante. Embora existam muitas técnicas para proteção do aço contra a corrosão, a utilização de revestimentos com epóxi é uma das formas mais econômicas (KUMAR et al., 2006; AZADI; BAHROLOLOOM; HEIDARI, 2011).

Os percentuais de adição de sílica e sua pureza em revestimentos não são fixados pela literatura. Mendonça (2009), por exemplo, desenvolveu nanocompósitos de epóxi/nanosílica para aplicação como revestimento interno de dutos de transporte de petróleo e gás natural, usando percentuais de 2, 4, e 8% em massa de nanopartículas de sílica. Outro exemplo, já citado nesta revisão, é o trabalho desenvolvido por Azadi, Bahrololoom e Heidari (2011) que adicionaram CCA como agente de reforço em revestimentos epóxi, variando o percentual de adição de 10 a 20%.

2.6.2.2 Aplicação no Encapsulamento de Semicondutores

Na indústria eletrônica, são muito usados os compósitos de epóxi/sílica, chamados EMC (*Epoxy molding compound*) para o encapsulamento de semicondutores.

A cadeia de produção de circuitos eletrônicos integrados abrange uma grande sequência de etapas. Em linhas gerais, o processo de fabricação de um circuito integrado é dado pela fabricação do *wafers* (silício monocristalino de alto grau de pureza), projeto e layout, fabricação dos circuitos, encapsulamento e testes. Dentre estas etapas, o encapsulamento (*packaging*) é uma etapa muito importante, pois protege o dispositivo, garantindo conexão segura entre os circuitos elétricos e a proteção química e física do ambiente externo, principalmente com relação à umidade, temperatura, corrente de fuga, solventes, produtos químicos, choques mecânicos e vibrações. Essa proteção é de vital importância para circuitos eletrônicos, já que abrigam fios delicados, transistores, capacitores, resistores e semicondutores (SUWANPRATEEB; HATTHAPANIT, 2002).

Atualmente o encapsulamento de semicondutores é usado em quase todos os equipamentos eletrônicos, como telefones, computadores e notebooks, câmeras digitais, consoles de videogame, e eletrodomésticos (como geladeiras e máquinas de lavar), sendo que a gama de aplicações aumenta a cada ano (CUI; LI; FAN, 2012).

Para o encapsulamento, podem ser usados materiais cerâmicos ou poliméricos. Os cerâmicos são extremamente resistentes à penetração de umidade e são quimicamente estáveis, entretanto precisam ser aquecidos a altas temperaturas e normalmente apresentam elementos como Na e K que podem acelerar as reações de corrosão. Os materiais poliméricos são utilizados com maior frequência por apresentar menor custo e menor viscosidade a baixas temperaturas. Epóxis e poliuretanos são comumente usados, o primeiro sendo o mais comum (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

A resina epóxi é utilizada como matriz, por suas excelentes propriedades de estabilidade térmica e resistência ao calor, umidade, química e corrosão, baixo encolhimento na cura além de alta aderência a vários substratos, porém devido às suas propriedades mecânicas não tão boas e alto coeficiente de expansão térmica, não cumpre os requisitos para aplicações elétricas. Por isso, é usada a sílica como agente de reforço, o que oportuniza menor contração na polimerização, diminuição do coeficiente de expansão térmica, melhor condutibilidade térmica e menor absorção de umidade (SUWANPRATEEB; HATTHAPANIT, 2002; HEO; PARK, 2012).

Normalmente, este tipo de aplicação, utiliza alto teor de sílica, entre 60 e 80% (em massa), sendo necessárias resinas epóxi com baixas contaminações por íons, particularmente íons cloro e sódio (LIOU, 2003; KERSTING, 2004). Haus, Prinz e Priess (2012) ressaltam ainda, que a sílica usada deve possuir elevado teor de pureza, não podendo conter elementos como urânio e tório, responsáveis por “*soft erros*” em função da radiação alfa, devendo ser inferiores a 2ppb, e em aplicações “*low alfa*”, inferiores a 0,5ppb.

A Tabela 6, a seguir, mostra a formulação utilizada para o desenvolvimento de EMC por diferentes patentes registradas no mundo. Esta pesquisa foi realizada em Julho de 2014.

Tabela 6 – Pesquisa da formulação de EMC de patentes registradas.

| Patente | Autor/Empresa | Resina Epóxi | Agente de Cura/ Endurecedor | Carga | Anti chamas | Catalisador | Agente de Acoplamento | Desmoldante | Corante |
|--------------------------|---|--|--|--|-------------------------------|--|---|--|--------------------------|
| US 6.162.878 A | Osada et al. (2000) Shin-Etsu Chemical – Japão | 50% Epóxi de Bifenil | 40% Resina Fenólica de Bifenil | 700pbw SiO ₂ Fundida Esférica (13µm) | 10% Organosil ano | 1,2pbw Trifenilfosfina ou imidazol | 1pbw Epóxi- silano | 3pbw Cera de Carnaúba | 2pbw Negro de fumo |
| US 6.231.997 B1 | Arai et al. (2001) Shin-Etsu Chemical – Japão | 59% Mistura Epóxi Cristalina (Bifenil) | 33% Resina Fenólica Polifuncional | 90pbw SiO ₂ Fundida Esférica (15µm) | 8% Resina Epóxi Bromada | 1,2pbw Trifenilfosfina ou imidazol | 0,5pbwAmino- silano 0,5pbw Mercapto-silano | 3pbw Cera de Carnaúba | 3pbw Negro de fumo |
| US 6.297.306 B1 | Osada et al. (2001) Shin-Etsu Chemical – Japão | 58% Epóxi de Bifenil | 42% Resina Fenólica Bifenil | 700pbw SiO ₂ Fundida Esférica (13µm) | 0,95 pbw MoZn | 1,2pbw Trifenilfosfina ou imidazol | 1pbw Epóxi- Silano | 3pbw Cera de Carnaúba | 2pbw Negro de fumo |
| US 6.518.332 B2 | Asano et al. (2003) Shin-Etsu Chemical – Japão | 52-65% Epóxi de Cresol e/ou Bifenil | 35-48% Resina Fenólica Novolac e/ou Aralquil | 500-850pbw SiO ₂ Fundida Esférica (0,1-30µm) | 0,95 pbw MoZn | 1,2pbw Trifenilfosfina ou imidazol | 1pbw Epóxi- Silano | 3pbw Cera de Carnaúba | 2pbw Negro de fumo |
| US 7.667.339 B2 | Lee et al. (2010) Cheil Industrieis – Coréia do Sul | 4-10% Epóxi de Bifenil e/ou de Xilol | 4-8% Resina Fenólica de Xilol e/ou Aralquil | 84-90% SiO ₂ Fundida Esférica (1,15 e 28µm) | - | 0,2-0,5% Trifenilfosfina e outros | 0,5% Organosilano | 0,3% Cera de Carnaúba | 0,3% Negro de Fumo |
| US 7.906.378 B2 | Itoh, Shingo (2011) Sumitomo Bakelite – Japão | 4-15% Epóxi Bifenil e/ou Aralquil | 4-8% Resinas Fenólicas Aralquil | 75-90% SiO ₂ Fundida Esférica (26µm) | - | 0,3% Trifenilfosfina e outros | 0,2% Epóxi- silano | 0,4% Cera de Carnaúba | 0,3% Negro de Fumo |
| US 7.943.706 B2 | Kimura et al. (2011) Shin-Etsu Chemical – Japão | 60-70% Diversos Epóxios tipo Bifenil Aralquil | 40-30% Resinas Fenólicas Aralquil | 600pbw SiO ₂ Fundida Esférica (5- 25µm) | - | 1pbw Trifenilfosfina | 1pbw Epóxi- silano | 2pbwCera de Carnaúba | 3pbw Negro de Fumo |
| US 7.969.027 B2 | Osada (2011) Shin-Etsu Chemical – Japão | 55-65% Epóxi Bifenil e/ou Cresol | 35-45% Resina Fenólica Novolac e/ou Aralquil | 400-800pbw SiO ₂ e suas misturas Sílica Cristalina e Fundida | - | 1pbw Trifenilfosfina | 1pbw Epóxi- silano | 1pbw Cera de Carnaúba | 1pbw Negro de Fumo |
| US 2012/0319306 B2 | Tabei, Jun-ichi (2012) Sumitomo Bakelite – Japão | 6% Epóxi Bifenil e/ou Cresol | 5% Resina Fenólica Novolac e/ou Aralquil | 88% SiO ₂ Fundida Esférica (10,8µm) | - | 0,3% Trifenilfosfina | 0,03% Epóxi- silano | 0,2% Hidrocarbonetos insaturados | 0,3% Negro de Fumo |

Pbw: *Parts by weight*.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Epoxy molding compound (EMC) é o material mais utilizado para o encapsulamento de circuitos eletrônicos, com a função de proteger e preservar o circuito do ambiente externo, especificamente de forças físicas externas, choques, oxidação, pressão, umidade, calor e os raios ultravioletas, além de isolar eletricamente o dispositivo (CUI; LI; FAN, 2012; HO; WANG, 1996).

A confiabilidade destes materiais é muito importante, já que a falha pode conduzir ao funcionamento inadequado do produto. Falhas no encapsulamento podem acontecer principalmente através de craqueamento do polímero, interface de delaminação e fadiga térmica, causada principalmente por cargas termomecânicas, ou pelo encolhimento do material durante a cura que pode introduzir tensões internas (SADEGHINIA; JANSEN; ERNST, 2012).

2.6.3 Exemplos de Avaliação de Compósitos Epóxi/Sílica

A caracterização e avaliação de compósitos é muito importante e pode ser realizada por métodos químicos, físicos e físico-químicos. A seguir estão exemplificadas as principais análises e ensaios utilizados para a avaliação e caracterização dos compósitos por diversos pesquisadores.

Yang et al. (2008) caracterizaram compósitos de epóxi/sílica através das análises de: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); testes dinâmicos mecânicos (na faixa de temperaturas de 50 a 300°C, com aquecimento de 3°C/min para garantir que a temperatura do material seja a mesma da leitura, com uma frequência de oscilação de 10 Hz e amplitude da vibração de 60µm), microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica (com aquecimento de 20°C/min no intervalo de temperatura de 50 a 800°C).

Na et al. (2013) produziram compósitos epóxi/nanosílica com diferentes percentuais de adição de nanosílica (0, 10, 20, 30, 40 e 50%) e com temperatura de cura de 180°C por duas horas, para aplicação como dielétrico de porta (*gate dielectrics*). A estrutura foi caracterizada através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, a estabilidade térmica por análise termogravimétrica (com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio), a morfologia da superfície por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica e, as propriedades de isolamento dos compósitos por caracterização elétrica. A temperatura de degradação térmica obtida aumentou com o

aumento do percentual de nanosílica, ficando em aproximadamente 360°C para os compósitos com maior percentual de nanosílica.

Teh et al. (2008) estudaram três tipos de cargas para produção de compósitos de epóxi para aplicação em encapsulamento eletrônico: sílica fundida, vidro em pó e sílica mineral com diferentes percentuais de adição (0, 10, 20, 30 e 40%), sendo o valor limitado a 40% para evitar aglomerações. Os pesquisadores avaliaram o coeficiente de expansão térmica, realizaram análise dinâmico-mecânica (com um intervalo de temperatura de 50 a 250°C a uma velocidade de aquecimento de 2°C/min e frequência de 1Hz), análise termogravimétrica (de 30 a 600°C a uma taxa de 10°C/min), propriedades mecânicas (flexão) e estudo da morfologia através de microscopia eletrônica de varredura. Encontraram maior resistência mecânica utilizando 40% de carga, para todos os compósitos, entretanto a microscopia eletrônica de varredura mostrou interação carga-matriz pobre para os compósitos de pó de vidro-epóxi.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais, equipamentos e metodologia que foram utilizados neste trabalho.

3.1 MATERIAIS

Os materiais usados neste trabalho estão descritos a seguir.

3.1.1 Resina epóxi, Endurecedor, Agente de Acoplamento e Desmoldante

Os materiais utilizados foram: resina epóxi a base de bisfenol-A, como endurecedor foi utilizada uma resina fenólica Novolac, o catalisador utilizado foi um imidazol, o agente de acoplamento foi um organossilano e desmoldante a base de cera de carnaúba. Os detalhes dos materiais utilizados estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Descrição dos materiais utilizados neste trabalho.

| Produto | Tipo/Nome | Nome Comercial | Descrição | Fabricante |
|-----------------------|---|-------------------|---|--------------|
| Resina Epóxi | Resina Epóxi de Bisfenol-A | Araldite GY 260 | Resina líquida, de alta viscosidade, não modificada a base de bisfenol-A. | Huntsman |
| Endurecedor | Resina Fenólica Novolac | SFP-643 | Resina fenol-formaldeído, termoplástica, tipo novolaca. | SI Group |
| Agente de Acoplamento | Organossilano 3-glicidoxi-propil-trimetoxi-silano | Xiameter OFS 6040 | Agente de acoplamento para melhorar a adesão de resinas orgânicas a superfícies inorgânicas. Silano bifuncional contendo um grupo orgânico reativo e um grupo glicidoxi inorgânico. | Dow Corning |
| Catalisador | Imidazol 5-metil-2-fenil-imidazol | Curezol 2PZ | O imidazol é acelerador da reação entre as resinas epóxi e o endurecedor. | Air Products |
| Desmoldante | Cera de Carnaúba | Tec Glaze N | Cera indicada à desmoldagem de peças de compósitos, formulação a base de cera de carnaúba. | Polinox |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Todos reagentes são de origem comercial e foram utilizados conforme recebidos e seguindo as instruções do fabricante.

3.1.2 Cinza de casca de arroz (CCA) e Sílicas

Como cargas, foram testados diferentes CCAs e duas sílicas comerciais.

Considerando que tanto as condições de queima quanto as etapas de beneficiamento afetam significativamente as características da CCA, foram utilizadas cinzas obtidas por processos de queima por grelha e leito fluidizado, as quais sofreram distintos processos de beneficiamento. Estas cinzas são provenientes de duas Indústrias do Estado do Rio Grande do Sul que utilizam a casca de arroz como biomassa para obtenção de energia. Para comparação, foram utilizadas duas sílicas comerciais em pó, uma sílica cristalina de elevado grau de pureza fornecida pela *Shinyo Pure Chemicals Co. Ltd.*, e uma sílica amorfa, fundida, também de elevado grau de pureza fornecida pela *Sibelco Korea Co. Ltd.* Ambas as sílicas estão comercialmente disponíveis e foram fornecidas por empresas asiáticas. A Tabela 8 apresenta as denominações adotadas, bem como sintetiza a origem e características das cargas estudadas.

Tabela 8 – Identificação das amostras e descrição/características das cargas.

| Identificação | Origem/ Características |
|-------------------|--|
| CCA LF | Cinza obtida por processo de queima em reator de leito fluidizado, de uma empresa que utiliza a casca de arroz para geração energia elétrica. Neste processo a casca de arroz entra na caldeira de leito fluidizado e é queimada com o auxílio de leito (areia) e ar ascendente, que gera a combustão instantânea da mesma. A temperatura de queima é controlada à aproximadamente 700°C. Após o processo de queima, esta CCA foi moída pela própria empresa geradora. |
| CCA LF LA | CCA LF com tratamento de lixiviação ácida com ácido clorídrico 1M. |
| CCA GSM | Cinza obtida por processo de queima em reator tipo grelha, de uma empresa que utiliza a casca de arroz como biomassa visando a geração de energia. Queimada em grelha basculante móvel inclinada, atingindo temperatura de queima entre 780°C e 840°C. Para fins de comparação esta cinza foi moída por 2 horas e 20 minutos em moinho de bolas excêntrico modelo CB2-T. |
| Sílica Cristalina | Sílica cristalina de elevado grau de pureza fornecida pela <i>Shinyo Pure Chemicals Co. Ltd.</i> Esta sílica foi adquirida na Coreia do Sul. |
| Sílica Fundida | Sílica Megasil FS-0200, amorfa, fundida, esférica, também de elevado grau de pureza fornecida pela <i>Sibelco Korea Co. Ltd.</i> Esta sílica também foi adquirida na Coreia do Sul. |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

3.2 MÉTODOS

A metodologia deste trabalho foi dividida em 5 etapas básicas:

- Etapa 1: beneficiamento das CCAs provenientes de diferentes tipos de queima;

- Etapa 2: caracterização física, química, térmica e morfológica das CCAs e das sílicas comerciais;
- Etapa 3: determinação dos parâmetros de desenvolvimento do compósito;
- Etapa 4: produção e moldagem dos compósitos com diferentes percentuais de adição da carga (CCAs e sílicas comerciais);
- Etapa 5: avaliação das propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas dos compósitos obtidos.

A Tabela 9 apresenta os ensaios realizados e as siglas utilizadas para sua identificação. A Figura 9 mostra um diagrama resumido que sintetiza as etapas deste trabalho, que estão detalhadas nos itens subsequentes. A Tabela 10 e Tabela 11 mostram uma matriz das técnicas que foram usadas para caracterização das sílicas e CCAs e das análises para avaliação dos compósitos produzidos, respectivamente. Estas tabelas mostram o número total de ensaios, assim como as quantidades de materiais que foram necessários para realização do procedimento experimental.

Tabela 9 – Ensaios realizados e suas siglas.

| Ensaio | Símbolo |
|---|----------------|
| Massa Específica | ME |
| Distribuição Granulométrica | DG |
| Perda ao Fogo | PF |
| Carbono total | CT |
| Calorimetria Exploratória Diferencial | DSC |
| Análise Termogravimétrica | ATG |
| Análise Química – Fluorescência de Raios-X | FRX |
| Difração de Raios-X | DRX |
| Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier | FTIR |
| Área Superficial Específica Brunauer-Emmett-Teller | BET |
| Microscopia Eletrônica de Varredura | MEV |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

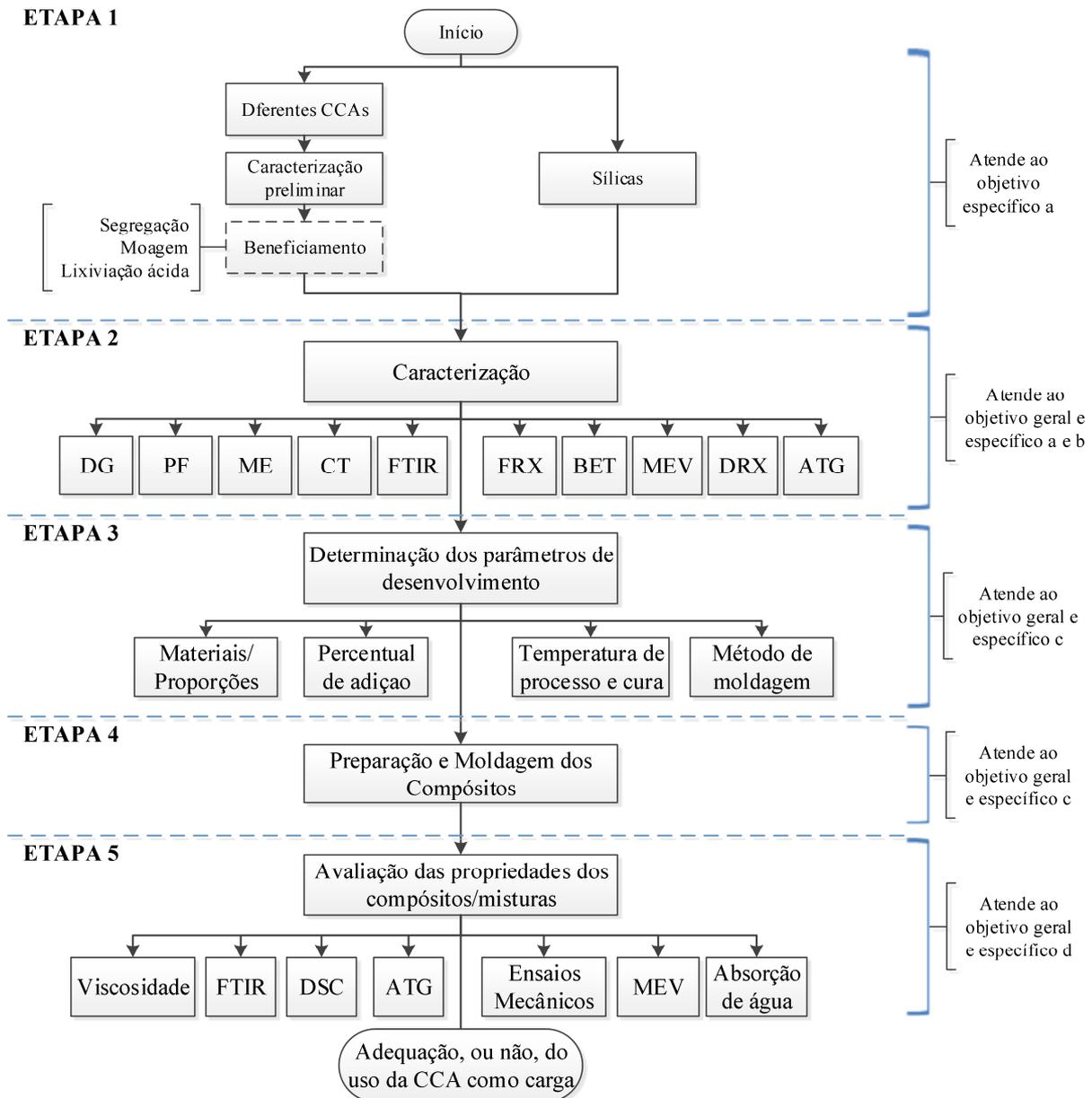


Figura 9 – Principais etapas desenvolvidas neste trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Tabela 10 – Matriz de ensaios realizados para caracterização das sílicas e CCAs.

| Amostra/ Ensaio | DG | ME | BET | PF | CT | FRX | pH | FTIR | ATG | MEV | DRX | Quant. Amostra (g) |
|---------------------------------|----|----|-----|---------------|----|-----|---------------|------|-----|-----|-----|-----------------------|
| Norma | – | – | – | ASTM D1208 | – | – | ASTM D1208 | – | – | – | – | – |
| Quantidade material (g) | 5 | 2 | 5 | 1 | 5 | 5 | 5 | 2 | 5 | 5 | 5 | – |
| Vias (n° repetições) | 3 | 3 | 1 | 3 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | – |
| Sílica Cristalina | 3 | 3 | 1 | 3 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 66 |
| Sílica Fundida | 3 | 3 | 1 | 3 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 66 |
| CCA LF | 3 | 3 | 1 | 3 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 66 |
| CCA LF LA | 3 | 3 | 1 | 3 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 66 |
| CCA GSM | 3 | 3 | 1 | 3 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 66 |
| Total | | | | | | | | | | | | |
| Total quantidade amostra (g) | 75 | 30 | 25 | 15 | 25 | 25 | 50 | 10 | 25 | 25 | 25 | 330 |
| Total Ensaios (n° testes) | 15 | 15 | 5 | 15 | 5 | 5 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 | 90 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Tabela 11 – Matriz de ensaios realizados para avaliação das propriedades dos compósitos.

| Tratamento/ Ensaio | Visc. | FTIR | ATG | DSC | MEV | Tração | Flexão | Abs. Água | Quantidade Amostra (g) |
|-------------------------------|-------|------|-----|-----|-----|--------------|--------------|--------------|---------------------------|
| Norma | – | – | – | – | – | ASTM D638 | ASTM D790 | ASTM D570 | – |
| Quantidade material (g) | 20 | 1 | 2 | 1 | 3 | 15 | 10 | 10 | – |
| Vias (n° repetições) | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 5 | 5 | 3 | – |
| 0% Carga | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 5 | 5 | 3 | 183 |
| 20-40-60% Sílica Cristalina | 3 | 6 | 3 | 3 | 3 | 15 | 15 | 9 | 549 |
| 20-40-60% Sílica Fundida | 3 | 6 | 3 | 3 | 3 | 15 | 15 | 9 | 549 |
| 20-40-60% CCA LF | 3 | 6 | 3 | 3 | 3 | 15 | 15 | 9 | 549 |
| 20-40-60% CCA LF LA | 3 | 6 | 3 | 3 | 3 | 15 | 15 | 9 | 549 |
| 20-40-60% CCA GSM | 3 | 6 | 3 | 3 | 3 | 15 | 15 | 9 | 549 |
| Total | | | | | | | | | |
| Total quantidade material (g) | 320 | 32 | 32 | 16 | 48 | 1200 | 800 | 480 | 2928 |
| Total Ensaios (n° testes) | 16 | 32 | 16 | 16 | 16 | 80 | 80 | 48 | 304 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

3.2.1 Etapa 1 – Beneficiamento das CCAs

Para efeito de comparação foram utilizados três tipos diferentes de CCA para produção dos compósitos. Uma CCA proveniente de queima em leito fluidizado, outra CCA derivada de queima em reator tipo grelha e uma terceira que sofreu beneficiamento por meio de lixiviação ácida com o objetivo de obter maior pureza, maiores concentrações de sílica e eliminar ou reduzir elementos como Cl e K, alcançando-se assim uma carga mais comparável

às sílicas comerciais utilizadas neste trabalho. Foram realizados testes para definição da metodologia de lixiviação ácida, nos quais ambas as CCAs, leiteo fluidizado e grelha, passaram por lixiviação, porém para redução do número de tratamentos adotados neste trabalho, apenas a CCA LF foi escolhida para continuidade, por apresentar maior concentração de sílica após o processo de lavagem.

A CCA LF foi fornecida pela empresa geradora, beneficiada e em condições adequadas para uso, ou seja, moída e classificada granulometricamente. Já a CCA proveniente de grelha, por ter sido fornecida bruta, exigiu a operação de segregação granulométrica, para remoção de contaminações como cascas não queimadas e impurezas, e também redução granulométrica através do processo de moagem, para adequação do tamanho de partícula.

Esta etapa do trabalho foi desenvolvida no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) na UNISINOS.

3.2.1.1 Segregação Granulométrica da CCA Grelha

Para realizar a segregação granulométrica foi utilizada a metodologia proposta por Kieling (2009). Foi utilizado agitador de peneiras por cinco minutos e peneira com abertura de malhas de 1,2mm, retirando-se a fração não passante na peneira 1,2mm. O processo de segregação é importante, pois a fração não passante na peneira 1,2mm apresenta fases indesejadas, como contaminações, casca de arroz não queimada e cinza cristalizada, causando diferenças na composição do material.

3.2.1.2 Moagem da CCA Grelha Segregada

A fim de se obter granulometria semelhante à CCA LF e as sílicas, a CCA Grelha Segregada foi moída em moinho de bolas excêntrico modelo CB2-T por 2h20min. O tempo de moagem foi determinado usando como base o trabalho desenvolvido por Calheiro (2011) e, para obter-se o tamanho de partícula semelhante as demais cargas citadas, a CCA foi moída por 1h30min e após esse período retirou-se uma amostra a cada 10 minutos e foi feita análise de granulometria a laser até obtenção da granulometria desejada no tempo de 2h20min. Obtendo-se assim, o que se chamou de CCA grelha segregada e moída (CCA GSM).

3.2.1.3 Lixiviação Ácida/Testes

Para executar o tratamento por meio de lixiviação ácida, primeiramente foi necessário a realização de diferentes testes com o objetivo de definir a solução ácida, bem como a relação CCA/ácido e tempo de contato mais adequados. A metodologia de lavagem, tempo de contato e os ácidos e suas concentrações foram escolhidos com base na revisão da literatura realizada sobre o tema, apresentada na Tabela 3 deste trabalho. Foram escolhidos 5 ácidos/concentrações diferentes: ácido acético concentrado (CH_3COOH), HCl 1M, HCl 6M, H_2SO_4 1M e H_2SO_4 3M. O procedimento de lavagem foi executado colocando-se a amostra de CCA em contato com a solução ácida, que foi aquecida em chapa elétrica até ebulição e mantida durante determinado tempo. Foram testadas duas diferentes relações CCA/ácido, 10gCCA/100mL do ácido e 5gCCA/100mL ácido, além de dois tempos de contato, 1 hora e 2 horas (em ebulição). Após este procedimento, foi realizada filtração da CCA e esta foi lavada com água deionizada até pH neutro. Por último, foi realizada secagem a 105°C por 24 horas. É importante salientar que não foi realizada retirada de sobrenadante durante o processo de filtração. Todos os testes foram realizados para as duas cinzas: CCA LF e CCA GSM.

Para facilitar o entendimento, os testes realizados foram denominados:

- Teste 1: Concentração 10g CCA/100mL ácido em ebulição por 1 hora;
- Teste 2: Concentração 5g CCA/100mL ácido em ebulição por 1 hora;
- Teste 3: Concentração 5g CCA/100mL ácido em ebulição por 2 horas.

Após estes testes utilizou-se análise elementar comparativa em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia dispersiva, modelo EDX 720 HS, marca Shimadzu. Os resultados foram expressos em percentual, calculados como óxidos e normalizados a 100%. Depois das análises da eficiência de remoção de contaminação dos testes foi escolhida a lavagem usando HCl 1M, a CCA LF na proporção 10g CCA/100mL por uma hora de contato para prosseguir o trabalho, esta cinza foi chamada de CCA LF LA.

3.2.2 Etapa 2 – Caracterização das CCAs e das Sílicas

3.2.2.1 Distribuição Granulométrica (DG)

A análise da distribuição granulométrica permite a identificação dos tamanhos médios das partículas de uma determinada amostra. O conhecimento dos tamanhos das

partículas e seu comportamento granulométrico é muito importante para verificar a existência de adequada distribuição, empacotamento e outros fatores que afetarão de forma significativa as propriedades dos compósitos.

A distribuição granulométrica foi determinada pelo método de granulometria por difração a laser em analisador de partículas da marca Microtrac, modelo S3500, no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) na UNISINOS.

3.2.2.2 Massa Específica (ME)

Massa específica é a razão entre a massa e o volume de determinada amostra. Esta análise fornece informações relevantes para comparação entre as cargas e também influencia nas propriedades das misturas epóxi/CCA e epóxi/sílica obtidas.

A massa específica foi obtida através da técnica de picnometria, conforme o Manual de Densidade (SARTORIUS, 1999), utilizando picnômetro de vidro de 25mL. Esta análise foi executada no LCVMat na UNISINOS.

3.2.2.3 Área Superficial Específica (BET)

A metodologia utilizada para determinação da área superficial específica dos materiais foi a adsorção de nitrogênio (BET – Brunauer-Emmett-Teller). Este método utiliza a medição da adsorção de nitrogênio por toda a superfície do material, incluindo os poros abertos (KIELING, 2009). Conforme Wiebeck e Harada (2005) quanto maior a área superficial da carga melhor é o seu poder de reforço.

A determinação de área superficial foi realizada pelo método BET usando equipamento Quantachrome Nova Station A, instalado no Laboratório de Siderurgia (LaSid) na UFRGS.

3.2.2.4 Perda ao Fogo (PF)

A análise de Perda ao Fogo quantifica o material orgânico existente na amostra, como carbono livre e dióxido de carbono proveniente dos hidratos e dos carbonatos, bem como água combinada (CALHEIRO, 2011). No caso da CCA, esta análise é um indicativo da qualidade de queima da casca de arroz. Quanto menores os teores de perda ao fogo, menores

são os contaminantes e carbono residual presentes na amostra. De acordo com Sun e Gong (2001), para aplicação em compósitos poliméricos, a CCA não pode ter grandes quantidades de carbono.

A determinação de perda ao fogo das cargas foi realizada de acordo com a ASTM D1208 (ASTM, 2012). O ensaio consiste em colocar 1g do material, previamente seco em estufa (105°C), em forno mufla a 950°C até atingir massa constante. A diferença da massa inicial e final é o resultado da análise. Esta análise foi realizada no Laboratório de Metalurgia Física na UNISINOS.

3.2.2.5 Carbono Total (CT)

O analisador de carbono é utilizado para a quantificação do carbono total contido no material. Assim como a análise de perda ao fogo, quanto menor o teor carbonáceo das CCAs, melhor para obtenção dos compósitos poliméricos.

As amostras foram analisadas através de método de combustão total, em analisador de carbono da marca Leco, modelo LECO SC-144DR, no Laboratório do ITT Fóssil da UNISINOS.

3.2.2.6 Análise Química (FRX)

A Fluorescência de Raios-X é uma técnica empregada para determinação da constituição química de materiais. Um espectro de fluorescência de Raios-X permite detectar a presença de átomos que participam das moléculas, permitindo sua determinação qualitativa e/ou quantitativa. Para determinações quantitativas são necessárias curvas de calibração, obtidas através de padrões (BAUMHARDT NETO, 2004). O FRX fornece informações importantes para comparação das cargas utilizadas (CCA e sílica). Além disso, a técnica auxiliou na decisão com relação a lixiviação ácida empregada nas CCAs.

A análise elementar da composição química foi realizada comparativamente em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia dispersiva, modelo EDX 720 HS, marca Shimadzu, instalado no LCVMat na UNISINOS. Os resultados estão expressos em percentual (%), calculados como óxidos e normalizados a 100%.

3.2.2.7 pH

O pH, potencial hidrogeniônico, refere-se ao carácter ácido ou básico de uma determinada solução. Possui escala de 0 a 14, onde, à 25°C, um meio aquoso será ácido se tiver pH de 0 a 7, básico se o pH for de 7 a 14 e neutro para pH igual a 7. O pH é determinado pela concentração de íons de hidrogênio (H^+) no meio aquoso (RUSSEL, 1994).

A medida do pH das cargas foi efetuada conforme método descrito pela ASTM D1208 (ASTM, 2012). Este método é utilizado para medir o pH de uma suspensão de sílica em água e é um indicativo da acidez relativa ou alcalinidade. O pH da sílica pode afetar a interação da carga com a matriz polimérica. O ensaio foi realizado pesando-se 5g da carga e adicionando 50mL de água destilada morna, recém fervida, após agitação, homogeneização e arrefecimento a 25°C, foi medido o pH. O equipamento utilizado foi o Medidor de pH de bancada microprocessado modelo TEC-5 da marca Tecnal, com eletrodo devidamente calibrado com duas soluções tampão, instalado no LCVMat UNISINOS.

3.2.2.8 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A espectroscopia no infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos numa molécula. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares e a radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. Durante o funcionamento do equipamento, a radiação infravermelha contendo todos os comprimentos de onda de interesse é separada em dois feixes. Um destes percorre uma distância fixa, e o outro, uma distância variável. A passagem da radiação pela amostra submete-a a uma faixa larga de energias e a análise desta faixa dá origem ao espectro completo da amostra (KOWANO, 2004).

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro de FTIR modelo IR-Prestige21, da marca Shimadzu, localizado nos laboratórios da empresa Arteccla. Para leitura das amostras, utilizou-se a técnica de refletância, com prisma de KBr. A resolução dos espectros obtidos foi de 2cm^{-1} usando 30 scans, a faixa de frequência observada foi de 650cm^{-1} a 4000cm^{-1} .

3.2.2.9 Análise Termogravimétrica (ATG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise na qual a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura que começam a se decompor, acompanhar as reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição. A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático que fornece a derivada primeira da variação de massa em função do tempo ou da temperatura. Para cada reação ao longo do aumento da temperatura tem-se um pico na derivada e a área deste é proporcional à perda de massa naquele evento térmico (MATOS; MACHADO, 2004). Através desta análise é possível observar as perdas de massa devido à eliminação de água de constituição, materiais voláteis, possíveis compostos orgânicos presentes e combustão de carbono, aspectos estes, relevantes para as propriedades dos compósitos obtidos.

Foi utilizado sistema de análises térmicas BP Engenharia, modelo RB-3000-20, instalado no Laboratório de Materiais de Construção, na UNISINOS. A amostra, de aproximadamente 1g, foi acondicionada em cadinho de níquel, suspenso por haste de alumina em forno tubular com núcleo de alumina, sistema de aquecimento realizado por resistência metálica e isolamento com fibra cerâmica. A rampa de temperatura utilizada foi de 20 a 1000°C com aquecimento de 12,5°C/min sob atmosfera de ar.

3.2.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma análise rápida e direta das características morfológicas do material, fornecendo informações sobre a estrutura topográfica e sobre composição química da superfície (GONÇALVES, 2004). Através deste ensaio foi possível avaliar a morfologia e forma das CCAs e sílicas, o que também influencia as características dos compósitos.

Esta análise foi realizada em equipamento modelo EVO MA15, fabricante Zeiss em alto vácuo, com detectores SE (elétrons secundários), instalado no Laboratório do ITT Fóssil da UNISINOS.

3.2.2.11 Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica utiliza o espalhamento coerente de radiação X, por estruturas organizadas (cristais) permitindo análise da morfologia do material, determinação da sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina (BAUMHARDT NETO, 2004). As características estruturais dos materiais usados neste trabalho são de extrema importância, pois influenciam na sua reatividade e, conseqüentemente, nas propriedades dos compósitos que foram produzidos.

Os ensaios foram realizados utilizando o difratômetro Siemens D5000, localizado no laboratório de Física da UFRGS. A identificação dos picos foi feita através do software X'Pert High Score.

3.2.3 Etapa 3 – Determinação dos Parâmetros de Desenvolvimento

Para definição dos parâmetros de desenvolvimento, foi necessária uma etapa de testes, onde foram avaliados os materiais e métodos mais adequados à confecção dos compósitos. Nestes testes, foram analisadas características dos catalisadores disponíveis, as proporções das resinas (epóxi e fenólica) e o processo de moldagem mais apropriado às peculiaridades do material.

Foram testados diferentes catalisadores para avaliar qual apresentaria melhor homogeneização na cura e em diferentes proporções para avaliar a velocidade da reação. Utilizaram-se três tipos de catalisadores: um Imidazol e duas Aminas III, de fornecedores diferentes. Os catalisadores foram testados em proporções de 0,5%, 1,0% e 1,5% sobre a massa da resina. Também foram analisadas duas proporções de mistura entre as resinas epóxi e fenólica, baseadas nas patentes pesquisadas. As razões das resinas epóxi/fenólica testadas foram de 65/35 e 75/25. Para a determinação do processo mais adequado de moldagem dos corpos de prova, foram testados diferentes métodos: com o molde frio, com o molde quente, com a mistura “líquida”, com a mistura sólida (resfriada e moída), com o molde fechado prensando, com o molde fechado sem pressão e com o molde aberto.

A etapa de determinação dos parâmetros de desenvolvimento deste trabalho, assim como a preparação e moldagem dos compósitos, foi desenvolvida nos Laboratórios da Empresa Arteccla, em parceria com a mesma, dentro do projeto RHAЕ mencionado anteriormente.

3.2.4 Etapa 4 – Preparação e Moldagem dos Compósitos

A literatura revisada mostra compósitos de epóxi/sílica ou epóxi/CCA para aplicação no encapsulamento de semicondutores, utilizando alto teor de sílica, entre 60 e 80% (LIOU, 2003; KERSTING, 2004), já para produção de revestimentos, por exemplo, os percentuais de adição são menores de 10 a 20% (KUMAR et al., 2006; AZADI; BAHROLOLOOM; HEIDARI, 2011). Considerando a revisão da literatura realizada e as características das misturas obtidas nos testes, foram adotados os percentuais de 20, 40 e 60% de adição das cargas.

Após a otimização dos parâmetros de desenvolvimento, os compósitos foram preparados conforme os resultados obtidos nos testes realizados na etapa anterior e também em pesquisa de patentes de EMC, apresentada na Tabela 6. Entre diversas patentes pesquisadas, o sistema mais utilizado para a produção de compósitos para encapsulamento de semicondutores, utiliza resina epóxi, resina fenólica tipo novolac como endurecedor, catalisador, desmoldante, sílica e agente de acoplamento. Assim, a formulação adotada neste trabalho é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 – Formulação dos compósitos utilizada neste trabalho.

| Material | Proporção |
|-----------------------|---|
| Resina Epóxi DGEBA | 65% (sobre a massa total de resina) |
| Resina Fenólica | 35% (sobre a massa total de resina) |
| Carga | 20, 40 e 60% (sobre a massa total da mistura) |
| Agente de Acoplamento | 1,5% (sobre a massa da carga) |
| Desmoldante | 0,8% (sobre o percentual total de mistura) |
| Catalisador | 0,5% (sobre o percentual total de resina) |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

3.2.4.1 Tratamento da Carga com Agente de Acoplamento

Diversos estudos destacam a importância do uso correto do agente de acoplamento. Dependendo da concentração utilizada, do tempo de tratamento e da maneira como os materiais são misturados, as propriedades do produto final podem variar significativamente. Conforme literatura revisada (HEO; PARK, 2012; KHALIL, 2008; KIM; RYU, 1997) e ficha técnica do produto, as melhores propriedades são obtidas quando se

realiza pré-tratamento úmido da carga com o agente de acoplamento. Sendo assim, foi realizado um pré-tratamento úmido nas cargas. Para isso, o agente de acoplamento foi dissolvido (1,5% sobre a massa da carga) em etanol (80% sobre a massa da carga) e colocou-se sobre a carga, após pesagem. Esta mistura foi homogeneizada e acondicionada em banho de ultrassom por 30min, para melhor interação do agente de acoplamento com a carga (marca Unique, modelo Ultracleaner 1600A). Em seguida o etanol foi evaporado a 100°C, até que a carga ficasse completamente seca.

3.2.4.2 Preparação das Misturas

Em uma lata, foram pesadas a resina epóxi DGEBA, a resina fenólica tipo Novolac e o desmoldante. Esta mistura foi colocada em aquecimento na temperatura de 100°C, até completa fusão da resina fenólica. Foi realizada agitação, até obtenção de uma mistura homogênea e após foi adicionada a carga, lentamente, previamente tratada e aquecida, com agitação constante. Depois de completamente homogeneizada, fez-se vácuo por 5 minutos para remoção de bolhas de ar provenientes da mistura. Por fim, foi adicionado o catalisador e homogeneizado manualmente por dois minutos.

3.2.4.3 Moldagem e Cura

Para moldagem, foi usado molde de aço inox – AISI 304, conforme mostra a Figura 10. O molde foi previamente aquecido (110°C) e a mistura foi vertida, à quente, no molde previamente lubrificado com desmoldante. Após preenchimento do molde, a cura dos compósitos foi realizada em estufa, 2h a 125°C. Nesta temperatura, a cura foi mais lenta, permitindo a liberação de bolhas de ar do compósito. Após a cura, as peças se tornam rígidas, não se fundindo com calor, podendo ser desmoldadas.

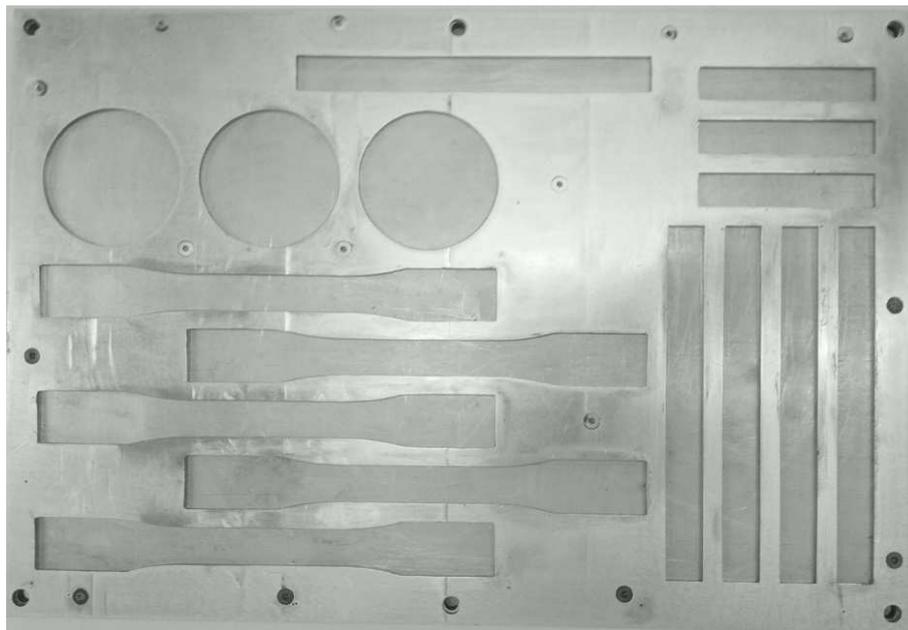


Figura 10 – Molde utilizado para moldagem dos corpos de prova.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

3.2.5 Etapa 5 – Avaliação das Propriedades dos Compósitos

3.2.5.1 Viscosidade

A determinação da viscosidade é um dos meios mais simples de caracterização reológica de materiais (CALLISTER; RETHWISCH, 2010). A incorporação de cargas em matrizes poliméricas é realizada sempre com o intuito de melhorar suas propriedades. No entanto, para otimizar condições de processamento, a compreensão da viscosidade dos sistemas é muito importante. É interessante ressaltar que as medições de viscosidade não têm precisão suficiente para os fins de generalização, já que as matrizes poliméricas são, geralmente, fluidos não-newtonianos e os parâmetros numéricos obtidos com a análise não podem descrever propriedades complexas ou estabelecer com exatidão o comportamento reológico do material. Apesar dessa deficiência, muitas conclusões importantes podem ser obtidas a partir da análise de viscosidade (WYPYCH, 2000).

Os ensaios de viscosidade foram efetuados considerando apenas a resina epóxi e a carga, sem os demais componentes da mistura, para que não houvesse perigo de reticulação das misturas no equipamento. As medidas foram realizadas utilizando aproximadamente 20g de amostra, viscosímetro Brookfield – Modelo RV DV II e *spindle* 27. As medidas foram

tomadas na temperatura de 100°C e rotação de 20 rpm, durante 5 minutos. Esta análise foi realizada nos laboratórios da empresa Arteccla.

3.2.5.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada também para análise dos grupos funcionais constituintes dos compósitos poliméricos obtidos. Foram analisadas as amostras de compósitos com os diferentes percentuais de adição (20, 40 e 60%) antes e depois da cura. Além disso, para comparação, também foram analisadas as resinas epóxi e fenólicas puras e o tratamento 0% Carga.

Esta técnica foi realizada conforme já descrito no item 3.2.2.8.

3.2.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica que mede a energia fornecida à uma substância termicamente inerte, em função da variação da temperatura com programação controlada. Através desta técnica é possível avaliar vários parâmetros como caracterização térmica, cristalinidade, estabilidade, degradação, decomposição, oxidação, polimorfismo, determinação do grau de pureza e cura da resina, interação entre substâncias, entre outros (MACHADO; MATOS, 2004). Possibilita assim, definir as temperaturas nas quais ocorrem as reações químicas, os calores de reação e todas as transições que as resinas sofrem ao longo do tempo e da temperatura. Além disto, é possível quantificar a energia envolvida nas reações, determinar a cinética de reação, velocidade de cura, energia de ativação e temperatura de transição vítrea.

Para realização deste ensaio foi utilizado calorímetro modelo Jade DSC, da marca Perkin Elmer, calibrado com padrão de Índio, instalado nos laboratórios da empresa Arteccla. Uma amostra, de aproximadamente 10mg, foi submetida a uma sequência de varreduras. A primeira varredura foi realizada mantendo 2 minutos a -25°C; aquecimento de -25°C a 200°C com rampa de 10°C/min, após foram mantidas 2 minutos a 200°C e resfriadas de 200°C a 0°C a 10°C/min e mantidas 2min a 0°C, a segunda varredura foi efetuada aquecendo de 0°C a 200°C a 10°C/min. Foram usadas cápsulas de alumínio hermeticamente fechadas sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 20mL/min. A entalpia da reação relativa a área abaixo do pico exotérmico da curva foi determinada usando software do próprio equipamento.

3.2.5.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica também foi utilizada para avaliação dos fenômenos físicos e químicos relacionados à perda de massa das amostras dos compósitos em função da temperatura.

Esta técnica foi realizada conforme já descrito no item 3.2.2.9.

3.2.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura também foi utilizada para avaliação da morfologia dos compósitos. O uso de técnicas de microscopia em compósitos poliméricos colabora para um melhor entendimento da ligação interfacial de matriz com a carga. Através desta análise foi avaliada a estrutura superficial dos compósitos, compatibilização, dispersão da carga no polímero, entre outras características.

Esta técnica foi realizada utilizando equipamento já descrito no item 3.2.2.10. As imagens de MEV foram obtidas de duas formas, da fratura do ensaio de tração, com detectores SE (elétrons secundários) e do interior de amostras embutidas e polidas utilizando BSD (elétrons retroespalhados) para imageamento e EDS (análise química qualitativa). A técnica de BSD possui contraste pelo número atômico e por isso permite capturar imagens onde existe mudança de coloração da matriz para a carga, possibilitando avaliar a dispersão da carga na matriz.

3.2.5.6 Ensaio Mecânicos

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são muito importantes devido aos requisitos e exigência existentes para atendimento das aplicações. Os valores das propriedades mecânicas são obtidos por ensaios mecânicos padronizados, entre os quais se destacam os ensaios de solitação mecânica sob tração e flexão. Estes ensaios são normalmente executados em equipamento chamado “Máquina Universal de Ensaio” (CANTO; PESSAN, 2004).

O ensaio de tração consiste basicamente na aplicação de uma carga uniaxial crescente a um corpo de prova (CP) especificado, ao mesmo tempo em que são medidas as variações no comprimento e a tensão de tração. O ensaio de resistência à tração foi realizado no Laboratório de Ensaio Mecânicos da UNISINOS obedecendo à norma ASTM D638

(ASTM, 2010). Este ensaio foi efetuado usando o corpo de prova indicado na Figura 11 (A), o equipamento usado foi MTS Landmark e a velocidade de ensaio foi de 1,2mm/min.

A resistência à flexão é a propriedade de um material resistir a forças aplicadas perpendicularmente ao seu eixo, assim o material é submetido à deflexão até ocorrer à ruptura na superfície oposta ao carregamento. Este ensaio é aplicado, geralmente, a materiais poliméricos rígidos ou semirrígidos, já que a resistência à flexão não pode ser determinada para materiais que não rompem dentro de um limite máximo de 5% de deformação. As propriedades mecânicas sob flexão foram obtidas de acordo com a norma ASTM D790 (ASTM, 2010), na Máquina Universal de Ensaio Mecânicos marca EMIC, modelo DL500 do Laboratório do Centro Tecnológico de Polímeros (CETEPO) – SENAI, usando o corpo de prova com as dimensões designadas na Figura 11 (B), carregamento em um sistema de três pontos, distância entre os pontos de apoio de aproximadamente 56mm e velocidade de ensaio de cerca de 1,5mm/min.

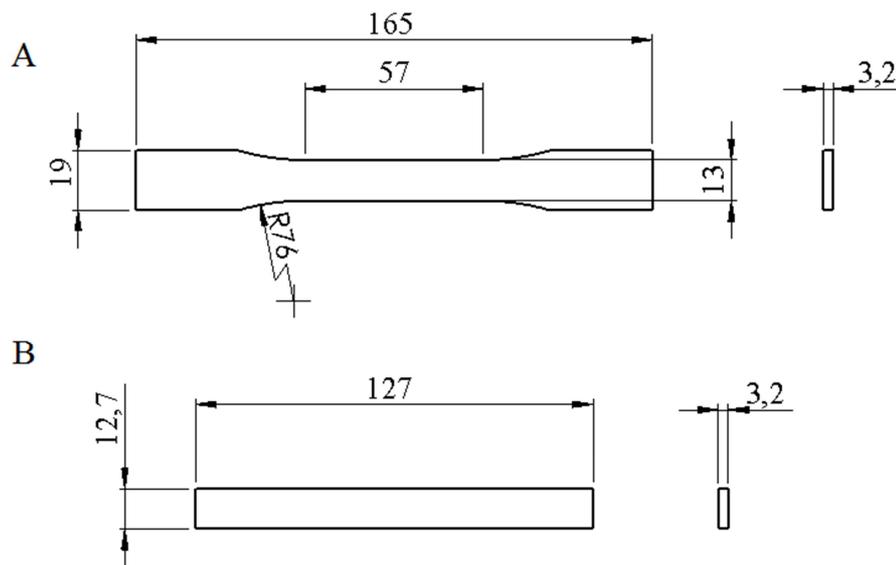


Figura 11 – Dimensões (mm) dos CPs para os ensaios de tração (A) e flexão (B).

Fonte: Baseado nas ASTM D638 e D790 (ASTM, 2010).

3.2.5.7 Absorção de Água

A absorção de água pode influenciar várias propriedades do material, como mecânicas e elétricas. Fatores tais como o tipo de material, aditivos, temperatura, tempo de exposição, entre outros, podem afetar a quantidade de água absorvida. De acordo com Callister e Rethwisch (2010), para uso no encapsulamento de semicondutores, um dos

requisitos mais importantes do material é ser altamente impermeável e resistente à penetração de água e contaminantes, dessa forma, esta análise é relevante para verificar a adequação dos compósitos a esta aplicação.

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a ASTM D570 (ASTM, 2010). As amostras foram secas em estufa durante 24 horas a $50 \pm 3^\circ\text{C}$, arrefecidas em dessecador e pesada. Após as amostras foram imersas em água a 23°C durante 24 horas, secas com papel absorvente e pesado. Para este ensaio foram moldados corpos de prova cilíndricos, de 50,2mm de diâmetro e 3,2mm ($\pm 0,18\text{mm}$) de espessura, mostrados na Figura 12, conforme exigido pela norma. Este ensaio foi realizado no LCVMat, na UNISINOS.

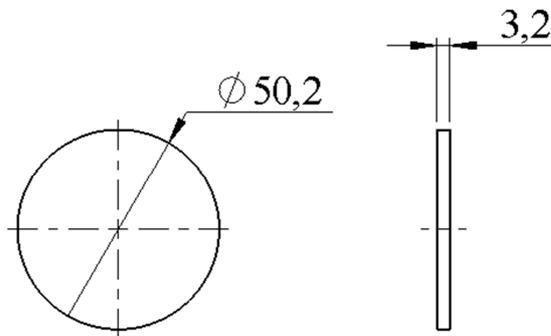


Figura 12 – Dimensões (mm) do CP usado para o ensaio de absorção de água.

Fonte: Baseado na ASTM D570 (ASTM, 2010).

4 APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este item do trabalho expõe os resultados obtidos nas etapas descritas na metodologia, onde foram enfatizadas a caracterização e propriedades das cargas utilizadas, a produção dos compósitos e a avaliação das características dos produtos obtidos e a comparação e adequação, ou não, do uso da CCA em substituição às sílicas testadas como carga em compósitos poliméricos de matriz epóxi.

4.1 BENEFICIAMENTO DAS CCAs POR LAVAGEM ÁCIDA

Foram realizados testes para definição da solução ácida, da relação CCA/ácido e do tempo de contato mais adequados. Para isso, foram testados 5 ácidos/concentrações (ácido acético concentrado (CH_3COOH), HCl 1M, HCl 6M, H_2SO_4 1M e H_2SO_4 3M), duas relações CCA/ácido (5 e 10g CCA/100mL ácido) e dois tempos de contato diferentes (1 e 2 horas). A Tabela 13 mostra os resultados obtidos para análise química (FRX) realizada após os testes.

Através da análise dos resultados, pode-se constatar que o ataque ácido realizado mostrou-se efetivo na redução ou eliminação de Fe_2O_3 , K_2O , CaO , Cl e P_2O_5 para todos os ácidos e concentrações testadas. As concentrações de Fe_2O_3 , CaO e Cl já estavam bastante baixas nas amostras e por isso, não foram mais detectadas após o processo de lavagem.

É possível observar que o tratamento ácido reduziu o teor de K_2O de 31 a 38% na CCA LF e de 59 a 69% na CCA GSM para os ácidos clorídrico e sulfúrico nas diferentes concentrações. Para o ácido acético esta redução foi menor, de aproximadamente 25% para CCA LF e 56% para CCA GSM. A Figura 13 exemplifica os percentuais de redução de K_2O para os diferentes ácidos e diferentes testes. Pode-se ver que não existe uma diferença significativa entre os percentuais exibidos nas curvas. Já o teor de P_2O_5 apresentou diminuição variando de 65 a 72% para CCA LF e 40 a 50% na CCA GSM para todos os ácidos testados.

O teor de enxofre teve comportamento diferente para as duas CCAs testadas, sendo reduzido na CCA LF, de 30 a 70%, e aumentado na CCA GSM. Assim como o teor de ZnO , que permaneceu praticamente inalterado nas lavagens realizadas na CCA LF, mas foi reduzido, 70-85%, na CCA GSM. Estes eventos indicam que as duas cinzas testadas podem responder de forma distinta aos mesmos tratamentos químicos.

Pode-se perceber que alguns compostos como Al_2O_3 , MnO e a própria sílica, SiO_2 , aumentaram suas quantidades relativas após o processo de lixiviação. Isso ocorre em

função da lixiviação ácida não ter afetado estes elementos, como as quantidades mostradas estão calculadas na base 100% e outros compostos apresentaram redução, a quantidade relativa destes aumentou. A Figura 14 mostra o aumento percentual de concentração da sílica após a lixiviação ácida, para os diferentes testes e diferentes ácidos.

Pode-se ver, tanto pela avaliação da Tabela 13, quanto das Figuras 13 e 14, que todos os ácidos e concentrações testados foram eficazes na remoção dos íons metálicos de forma bastante semelhante, sendo que o ácido acético foi ligeiramente menos eficaz comparado aos demais, principalmente na remoção de K_2O , em que a redução percentual foi de 5 a 10% menor para este ácido. Por isso, visto que o HCl é o mais utilizado pela literatura, este foi escolhido para prosseguir o trabalho, na sua menor concentração testada, 1M, já que a maior concentração, 6M, não se mostrou significativamente mais eficaz. É possível ver analisando o gráfico apresentado na Figura 13, que o percentual de redução do K_2O para as diferentes concentrações do HCl foi menor do que 2% de diferença para todos os testes, não justificando o uso do ácido mais concentrado, 6M.

Como a redução da proporção CCA/ácido e o aumento de tempo de contato com cada ácido não melhoraram de forma significativa a pureza das cinzas obtidas, a proporção e o tempo de contato escolhidos para seguir o trabalho foram: 10gCCA/100mL ácido e 1 hora, respectivamente.

A CCA GSM apresentou a maior redução percentual do K_2O e maior aumento percentual de SiO_2 . Porém, a CCA LF foi a que permaneceu com o maior percentual de SiO_2 após a lavagem. Assim, a CCA LF foi escolhida para seguir o trabalho, já que é a CCA que exibe maior potencial de apresentar características de semelhança com as sílicas comerciais usadas neste trabalho.

Tabela 13 – Análise química (FRX) das CCAs que sofreram os processos de lixiviação ácida com os diferentes ácidos, concentrações e tempos de contato.

| Teste 1 (10g CCA/100mL ácido em ebulição por 1 hora) | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------------|-------------|--------|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------|--------|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| Amostra | | CCA LF | | | | | CCA GSM | | | | | | |
| Elemento | Sem Lavagem | Ac. Acético | HCl 1M | HCl 6M | H ₂ SO ₄ 1M | H ₂ SO ₄ 3M | Sem Lavagem | Ac. Acético | HCl 1M | HCl 6M | H ₂ SO ₄ 1M | H ₂ SO ₄ 3M | |
| SiO ₂ | 95,967 | 96,888 | 97,070 | 97,162 | 97,000 | 97,098 | 89,14 | 90,723 | 90,53 | 90,865 | 90,873 | 90,589 | |
| Al ₂ O ₃ | 0,087 | 0,105 | 0,065 | 0,091 | 0,067 | 0,071 | 0,062 | ND | ND | ND | ND | ND | |
| Fe ₂ O ₃ | 0,034 | ND | ND | ND | ND | ND | 0,005 | ND | ND | ND | ND | ND | |
| K ₂ O | 0,606 | 0,448 | 0,409 | 0,402 | 0,415 | 0,409 | 0,762 | 0,317 | 0,33 | 0,267 | 0,27 | 0,322 | |
| CaO | 0,054 | ND | ND | ND | ND | ND | 0,006 | ND | ND | ND | ND | ND | |
| Cl | 0,045 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | |
| P ₂ O ₅ | 0,508 | 0,148 | 0,143 | 0,139 | 0,140 | 0,144 | 0,304 | 0,149 | 0,157 | 0,143 | 0,153 | 0,151 | |
| MgO | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | |
| SO ₃ | 0,140 | 0,073 | 0,062 | 0,043 | 0,130 | 0,085 | 0,031 | 0,028 | 0,064 | 0,049 | 0,075 | 0,077 | |
| TiO ₂ | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | |
| ZnO | 0,005 | 0,006 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,007 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | |
| MnO | 0,020 | 0,031 | 0,038 | 0,039 | 0,037 | 0,036 | 0,017 | 0,036 | 0,035 | 0,039 | 0,039 | 0,033 | |
| Teste 2 (5g CCA/100mL ácido em ebulição por 1 hora) | | | | | | | | | | | | | |
| Amostra | | CCA LF | | | | | CCA GSM | | | | | | |
| Elemento | Sem Lavagem | Ac. Acético | HCl 1M | HCl 6M | H ₂ SO ₄ 1M | H ₂ SO ₄ 3M | Sem Lavagem | Ac. Acético | HCl 1M | HCl 6M | H ₂ SO ₄ 1M | H ₂ SO ₄ 3M | |
| SiO ₂ | 95,967 | 96,896 | 97,422 | 96,828 | 97,023 | 96,912 | 89,14 | 90,621 | 90,677 | 90,763 | 90,665 | 90,496 | |
| Al ₂ O ₃ | 0,087 | 0,160 | 0,064 | 0,107 | 0,114 | 0,111 | 0,062 | ND | ND | ND | ND | ND | |
| Fe ₂ O ₃ | 0,034 | ND | ND | ND | ND | ND | 0,005 | ND | ND | ND | ND | ND | |
| K ₂ O | 0,606 | 0,450 | 0,381 | 0,400 | 0,415 | 0,414 | 0,762 | 0,296 | 0,280 | 0,259 | 0,296 | 0,310 | |
| CaO | 0,054 | ND | ND | ND | ND | ND | 0,006 | ND | ND | ND | ND | ND | |
| Cl | 0,045 | ND | ND | 0,015 | ND | ND | ND | ND | 0,009 | 0,037 | ND | ND | |
| P ₂ O ₅ | 0,508 | 0,157 | 0,122 | 0,154 | 0,144 | 0,161 | 0,304 | 0,185 | 0,186 | 0,167 | 0,186 | 0,178 | |
| MgO | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | |
| SO ₃ | 0,140 | 0,083 | ND | 0,083 | 0,100 | 0,102 | 0,031 | 0,051 | 0,132 | 0,076 | 0,117 | 0,148 | |
| TiO ₂ | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | |
| ZnO | 0,005 | 0,005 | 0,004 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,007 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,002 | 0,001 | |
| MnO | 0,020 | 0,031 | 0,040 | 0,040 | 0,036 | 0,036 | 0,017 | 0,033 | 0,038 | 0,041 | 0,036 | 0,035 | |

| Teste 3 (5g CCA/100mL ácido em ebulição por 2 horas) | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------------|-------------|--------|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------|--------|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| Amostra | CCA LF | | | | | | CCA GSM | | | | | | |
| | Sem Lavagem | Ac. Acético | HCl 1M | HCl 6M | H ₂ SO ₄ 1M | H ₂ SO ₄ 3M | Sem Lavagem | Ac. Acético | HCl 1M | HCl 6M | H ₂ SO ₄ 1M | H ₂ SO ₄ 3M | |
| SiO ₂ | 95,967 | 96,925 | 97,035 | 96,904 | 97,025 | 97,067 | 89,14 | 90,573 | 90,732 | 90,509 | 90,881 | 90,962 | |
| Al ₂ O ₃ | 0,087 | 0,038 | 0,088 | 0,136 | 0,041 | ND | 0,062 | ND | ND | ND | ND | ND | |
| Fe ₂ O ₃ | 0,034 | ND | ND | ND | ND | ND | 0,005 | ND | ND | ND | ND | ND | |
| K ₂ O | 0,606 | 0,434 | 0,398 | 0,385 | 0,394 | 0,371 | 0,762 | 0,330 | 0,263 | 0,264 | 0,234 | 0,234 | |
| CaO | 0,054 | ND | ND | ND | ND | ND | 0,006 | ND | ND | ND | ND | ND | |
| Cl | 0,045 | ND | 0,016 | 0,024 | 0,004 | ND | ND | 0,011 | 0,02 | 0,058 | ND | ND | |
| P ₂ O ₅ | 0,508 | 0,151 | 0,162 | 0,177 | 0,149 | 0,169 | 0,304 | 0,178 | 0,186 | 0,169 | 0,168 | 0,128 | |
| MgO | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | |
| SO ₃ | 0,140 | 0,035 | 0,070 | 0,055 | 0,036 | 0,087 | 0,031 | 0,09 | 0,1 | 0,099 | 0,078 | 0,165 | |
| TiO ₂ | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | |
| ZnO | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,007 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | |
| MnO | 0,020 | 0,032 | 0,039 | 0,040 | 0,038 | 0,038 | 0,017 | 0,032 | 0,042 | 0,043 | 0,039 | 0,041 | |

ND: Não detectado.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

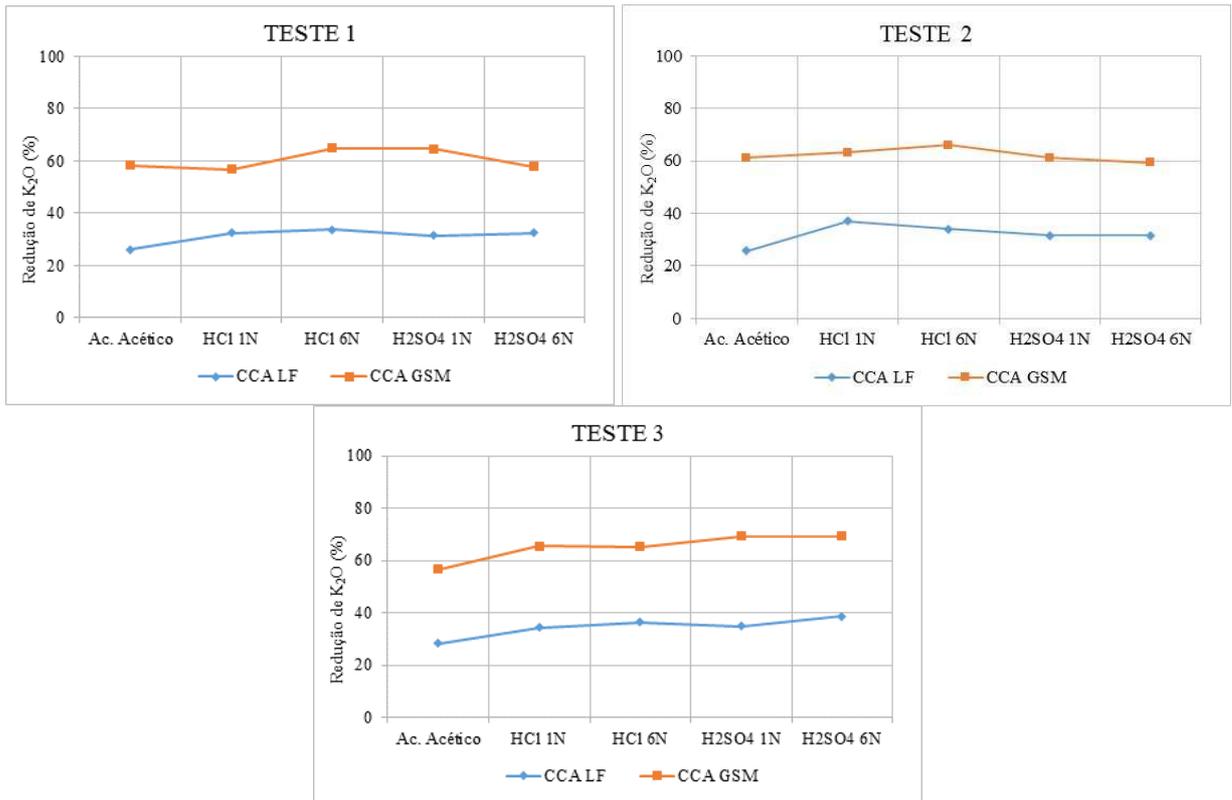


Figura 13 – Percentuais de redução de K₂O para os diferentes ácidos (Teste 1: 10g CCA/100mL – 1 hora; Teste 2: 5g CCA/100mL – 1 hora; Teste 3: 5g CCA/100mL – 2 horas).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

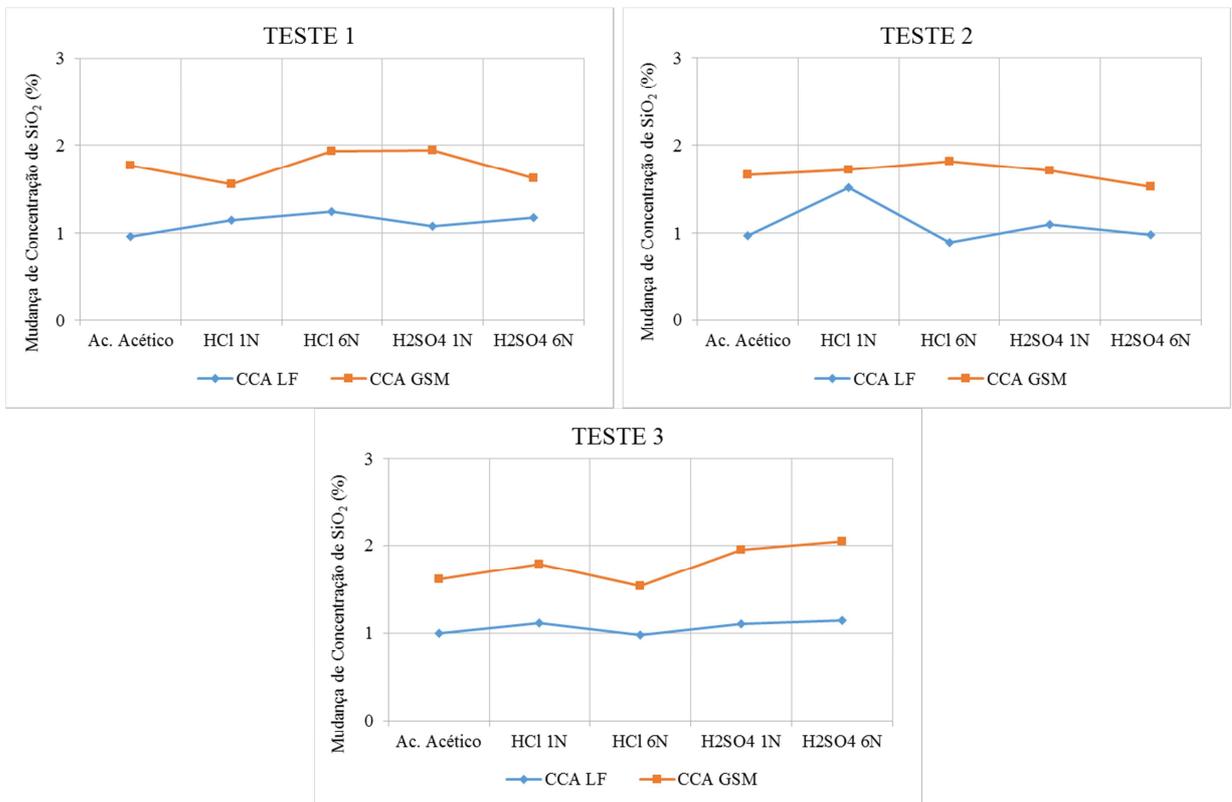


Figura 14 – Aumento percentual de SiO₂ para os diferentes ácidos (Teste 1: 10g CCA/100mL – 1 hora; Teste 2: 5g CCA/100mL – 1 hora; Teste 3: 5g CCA/100mL – 2 horas).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA CCA E SÍLICA

As cargas utilizadas neste trabalho foram caracterizadas, conforme já descrito na metodologia, através de análises físicas, químicas, térmicas e morfológicas e os resultados encontram-se nos itens subsequentes. A identificação das amostras foi realizada de acordo com o descrito na Tabela 8. A CCA LF LA representa a CCA LF após o processo de lixiviação conforme definido na etapa anterior, após os testes de lavagem ácida.

4.2.1 Tamanho de Partícula e Distribuição Granulométrica (DG)

A Tabela 14 apresenta os tamanhos de partícula das CCAs e das sílicas.

Tabela 14 – Tamanhos de partículas das CCAs e das sílicas.

| Diâmetro Equivalente | Sílica Cristalina | Sílica Fundida | CCA LF | CCA LF LA | CCA GSM |
|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|---------------|------------------|----------------|
| D10 (μm) | 4,07 | 3,83 | 4,45 | 4,37 | 4,87 |
| D50 (μm) | 19,97 | 23,85 | 19,56 | 18,48 | 19,74 |
| D90 (μm) | 43,97 | 52,93 | 52,99 | 50,78 | 41,58 |
| D. Médio (μm) | 19,97 | 23,85 | 19,56 | 18,48 | 19,74 |

D10: Diâmetro equivalente a 10% de massa acumulada; D50: Diâmetro equivalente a 50% de massa acumulada; D90: Diâmetro equivalente a 90% de massa acumulada; D Médio: Diâmetro Médio.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Pode-se observar que as sílicas e CCAs apresentam tamanhos de partículas bastante semelhantes, com diâmetros médios variando entre 18 e 23 μm . Kwon et al. (2008) destacam que a forma, tamanho e a área específica das cargas afetam significativamente nas propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos. Para esta aplicação, a distribuição do tamanho de partícula do agente de reforço também é muito importante, pois tem influência sobre a viscosidade e sobre a quantidade de material que pode ser incorporada. A Figura 15 mostra a distribuição dos tamanhos de partículas das cargas.

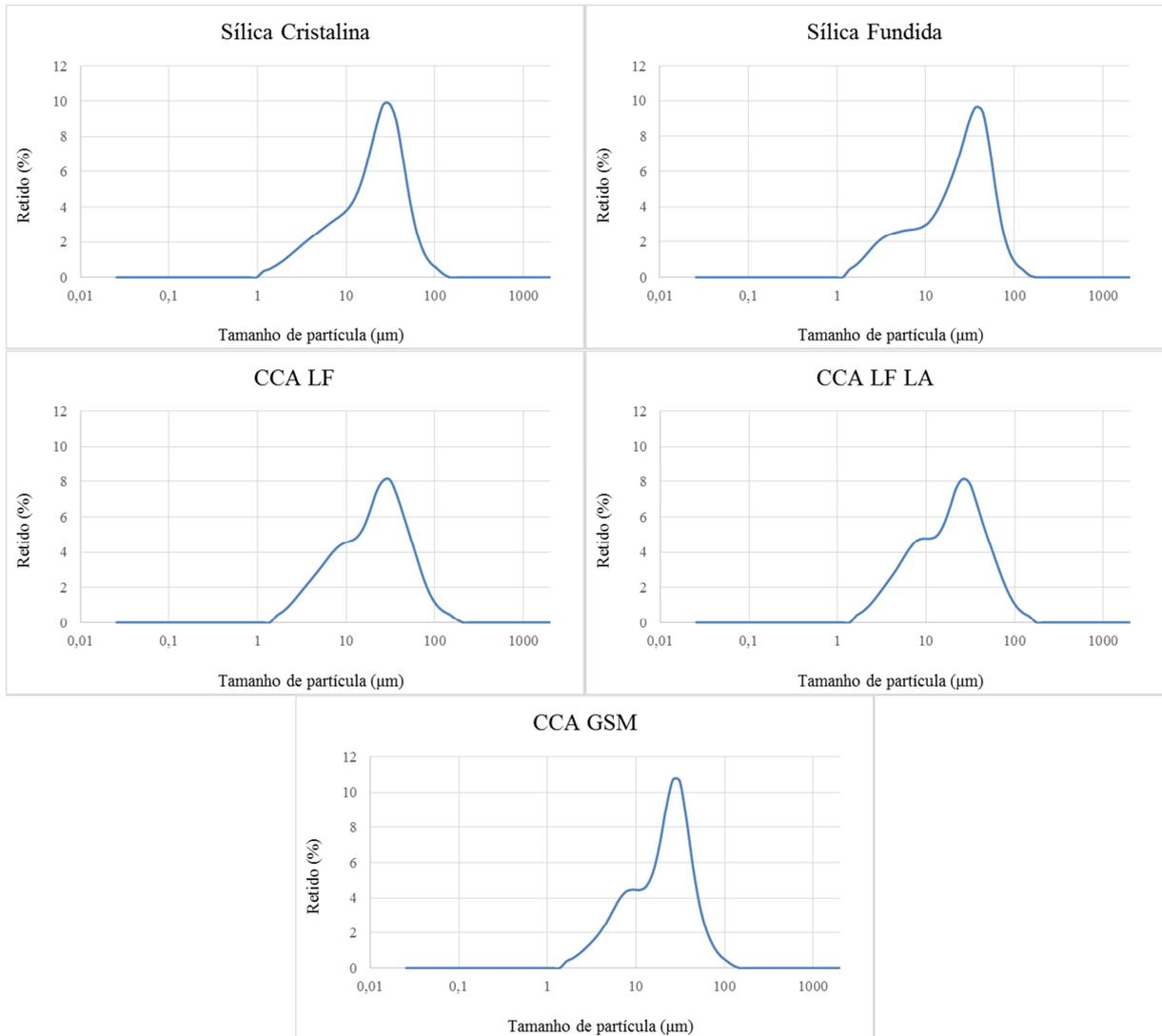


Figura 15 – Distribuição Granulométrica das CCAs e das sílicas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Através das curvas de distribuição granulométrica apresentadas na Figura 15 pode-se constatar que todas as amostras têm uma ampla distribuição granulométrica, com tamanhos de partículas variando entre 1 e 100µm. Apesar dos tamanhos de partículas e distribuição terem se mostrado muito próximos para todas as amostras, ao analisar os histogramas parece que as CCAs apresentam maior quantidade de finos comparadas às Sílicas.

Khalil (2008) analisou em várias pesquisas que menores tamanhos de partícula levam a melhores propriedades mecânicas. Nakamura et al. (1992) estudaram o efeito do tamanho das partículas (variando de 2 a 50µm de diâmetro médio) de sílica sobre as propriedades mecânicas de resinas epóxi e concluíram que menores partículas com

distribuição granulométrica mais estreita resultam em melhores propriedades mecânicas. No entanto, Wypych (2000) comenta que partículas menores tendem a aglomerar-se e partículas muito grandes podem não interagir com a matriz, causando defeitos no compósito. Dessa forma, o autor sugere que as cargas tenham distribuição de tamanho uniforme, mas salienta que uma distribuição uniforme na matriz não garante melhor desempenho. Ragosta et al. (2005) colocam, que de modo geral, para utilização em matrizes poliméricas, as cargas têm tamanho de partícula variando entre 5-100 μm de diâmetro médio. Dessa forma, pode-se inferir que as cargas utilizadas neste trabalho se adequam para a aplicação e que são comparáveis umas com as outras, pois apresentam tamanhos de partículas e distribuição do tamanho semelhantes.

4.2.2 Massa Específica (ME) e Área Superficial Específica (BET)

A Tabela 15 mostra os resultados da análise de massa específica e da área superficial das amostras de CCA e sílica.

Tabela 15 – Massa específica e área superficial específica das CCAs e das sílicas.

| Amostra | Massa Específica (g/cm^3) | Área Superficial (m^2/g) |
|-------------------|---|--|
| Sílica Cristalina | 2,60 | 1,09 |
| Sílica Fundida | 2,20 | 2,89 |
| CCA LF | 2,11 | 12,03 |
| CCA LF LA | 2,11 | 17,67 |
| CCA GSM | 1,94 | 47,61 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Os resultados obtidos para as massas específicas das amostras foram bastante semelhantes. A massa específica da carga influencia fortemente a massa específica do compósito polimérico. Pode-se ver que a Sílica Cristalina é a que apresenta maior massa específica, seguida da Sílica Fundida, CCA LF, CCA LF LA e CCA GSM.

A área superficial específica compreende a superfície total das partículas e seus poros. Partículas maiores e não porosas apresentam menores áreas superficiais específicas, enquanto partículas menores e de alta porosidade têm as maiores áreas superficiais específicas. Dessa forma, a área superficial está diretamente relacionada ao tamanho de partícula e sua porosidade (WYPYCH, 2000). Em geral, a sílica proveniente da CCA

apresenta-se altamente porosa e de elevada área superficial em função das características da própria casca de arroz (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2002). Como pode ser visto na Tabela 15, as duas sílicas analisadas apresentam baixa área superficial, já as cinzas mostram uma área superficial mais elevada. Em especial a CCA GSM, que apresentou área superficial de 47,6 m²/g, o que pode ser decorrente da alta quantidade de carbono que esta cinza apresenta, visto que as partículas finas do carbono contribuem para o aumento da área superficial. Outra relação importante é que quanto maior a área superficial, menor foi a massa específica, o que é natural, já que aumenta o número de vazios.

Kaewsakul (2013) explica que, no caso dos agentes de reforço em materiais, uma maior área superficial fornece mais locais de contato ativo e por isso maior potencial para contribuir com interações entre a carga e o polímero. No entanto, dependendo da quantidade de carga a ser incorporada, pode ser necessária uma sílica de baixa área superficial, já que quanto maior a área superficial, maior a interação e menor a capacidade de incorporação no polímero. Além disso, dependendo da porosidade e do tamanho dos poros, as moléculas do polímero não podem entrar nos poros devido ao impedimento estérico de cadeias longas, impedindo assim o fechamento dos poros e podendo causar uma redução das propriedades mecânicas, fragilizando o material.

4.2.3 Análise Química (FRX), Perda ao Fogo (PF), Carbono Total (CT) e pH

A Tabela 16 apresenta os resultados da caracterização química através de Fluorescência de Raios-X, perda ao fogo, teor de carbono total e ainda o pH das amostras.

Tabela 16 – Análise química por FRX, PF, CT e pH das CCAs e das sílicas.

| Composição (%) | Sílica Cristalina | Sílica Fundida | CCA LF | CCA LF LA | CCA GSM |
|--------------------------------|-------------------|----------------|--------|-----------|---------|
| SiO ₂ | 99,236 | 97,968 | 95,967 | 96,881 | 89,140 |
| Al ₂ O ₃ | 0,233 | 0,276 | 0,087 | 0,184 | 0,062 |
| Fe ₂ O ₃ | ND | ND | 0,034 | ND | 0,005 |
| K ₂ O | 0,031 | 0,009 | 0,606 | 0,419 | 0,762 |
| CaO | 0,025 | 0,020 | 0,054 | ND | 0,006 |
| Cl | ND | ND | 0,045 | ND | ND |
| P ₂ O ₅ | 0,005 | ND | 0,508 | 0,147 | 0,304 |
| MgO | 0,065 | 0,040 | ND | ND | ND |
| SO ₃ | ND | ND | 0,140 | 0,032 | 0,031 |
| TiO ₂ | 0,104 | 0,099 | ND | ND | ND |
| ZnO | ND | ND | 0,005 | 0,005 | 0,007 |
| MnO | 0,110 | 0,095 | 0,020 | 0,038 | 0,017 |
| Na ₂ O | ND | 1,337 | ND | ND | ND |
| PF | 0,191 | 0,156 | 2,96 | 2,94 | 9,88 |
| CT | 0,233 | 0,07 | 2,18 | 2,28 | 8,63 |
| pH | 7,86 | 6,05 | 10,35 | 4,51 | 10,29 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Pode-se observar que as composições químicas são ligeiramente diferentes, principalmente em relação ao teor de SiO₂. As duas sílicas analisadas apresentam maior quantidade percentual de SiO₂, principalmente em função do menor teor de carbono. As CCAs apresentam perda ao fogo maior do que as sílicas, já que trata-se do resíduo da queima de uma biomassa. A CCA GSM é a que apresenta maior perda ao fogo, devido a forma de aquecimento da casca sobre a grelha, que ocorre pela superfície inferior gerando diferentes gradientes de temperatura ao longo da grelha. Sun e Gong (2001) relatam que as condições de queima são muito importantes para o uso da CCA em materiais poliméricos, ressaltando que não deve conter grandes quantidades de carbono. Dessa forma, pode-se inferir que a CCA LF teria maior viabilidade de utilização. No entanto, a CCA GSM também é um resíduo com potencial de utilização, em função do elevado teor de sílica, além disso, seu uso é mais importante do ponto de vista ambiental, já que não possui utilização consolidada como a CCA LF, que já encontra aplicação na construção civil. Os valores encontrados para PF e CT de todas as amostras seguem a mesma tendência, quanto maior a perda ao fogo, maior o teor de carbono. Mas, nem sempre os valores são semelhantes, mostrando que os constituintes volatilizados no ensaio de PF podem não ser somente carbono, degradando também outros materiais orgânicos e voláteis.

Com relação à composição, Della, Kühn e Hotza (2002) relatam que os elementos traço mais comumente encontrados na forma de diferentes compostos na CCA são Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn e Zn e que diferenças na composição podem ser devido a fatores geográficos, ano de colheita, preparação de amostras e métodos de análise. A análise química deixa evidente que o teor de K é mais elevado nas CCAs do que nas sílicas. Não foi encontrado Na nas amostras analisadas, com exceção da Sílica Fundida, que apresentou elevado teor de Na_2O , aproximadamente 1,34%. Para utilização da CCA em aplicações que exigem reduzidos teores de impurezas metálicas como Fe_2O_3 , CaO e, principalmente, álcalis como K_2O e Na_2O , a lixiviação ácida pode ser utilizada para reduzi-los (VAYGHAN; KHALOO; RAJABIPOUR, 2013, FENG et al., 2004). A CCA LF LA, que sofreu este processo de lavagem ácida, ficou com a composição mais próxima das sílicas, no entanto, ainda assim, apresenta teor de K_2O (0,419%) e carbono (2,28%) mais elevado comparada a estas.

No que se refere ao pH das amostras, pode ser visto na Tabela 16 que os valores encontrados para as duas sílicas ficaram próximos a neutralidade, 7,86 para Sílica Cristalina e 6,05 para Sílica Fundida, já a CCA LF e CCA GSM mostraram pH básico, 10,35 e 10,29, respectivamente, enquanto a CCA LF LA apresentou pH ácido, 4,51, em razão do tratamento com o ácido empregado. Os valores encontrados para as sílicas corroboram com a literatura. De acordo com Wypych (2000) o pH de sílicas cristalinas na forma de quartzo (que é o caso da sílica cristalina deste trabalho, como descrito no item 4.2.7) variam de 6 até 7,8, enquanto sílicas fundidas variam de 3,5-11. Já o pH da cristobalita varia entorno de 8,5 e de sílicas amorfas 9. Wypych (2000) explica que a maioria das cargas têm um pH próximo a neutralidade. Porém as cargas apresentam uma ampla gama de variação de pH em função da sua origem e também da tecnologia de fabricação utilizada. O pH da carga pode afetar a interação com a matriz polimérica. Os grupos silanóis ($-\text{SiOH}$) normalmente presentes na superfície das sílicas se comportam como ácidos ($-\text{SiO}-\text{H}^+$) quando hidrolisados, dessa forma, pode-se inferir que o tratamento ácido aplicado na CCA LF LA possa ter aumentado a quantidade desses grupos na superfície da sílica.

4.2.4 Densidade específica dos grupos silanóis

De acordo com Budenberg (2013), composições ricas em diferentes metais, que na forma de óxidos, interagem com SiO_2 , reduzem o teor de silanóis presentes na superfície da sílica. Conforme sugerido pelo autor, é possível estimar a densidade específica dos grupos

silanóis para as CCAs e sílicas utilizando a Constante Kiselev-Zhuravlev, em que $5,0 \text{ OH/nm}^2$ é uma constante física para todos os tipos de sílicas (ZHURAVLEV, 2000). O valor $5,0 \text{ OH/nm}^2$ é considerado uma constante, independentemente da origem ou das diferentes características estruturais, tais como área superficial, tipos de poros, tamanhos de poros, empacotamento das partículas e estrutura do esqueleto Si–O–Si da sílica analisada. Portanto, tendo a área superficial da sílica em m^2/g e seu grau de pureza pode-se calcular a densidade dos grupos silanóis em molOH/g . Considerando esta constante físico-química ($5,0 \text{ OH/nm}^2$) $\times 10^{18} \text{ nm}^2/\text{m}^2$, chega-se a $5,0 \times 10^{18} \text{ OH/m}^2$ e observando que 1 mol tem aproximadamente $6,022 \times 10^{23}$ entidades, tem-se $8,3 \times 10^{-6} \text{ mol OH/m}^2$. Assim, a Tabela 17 mostra as densidades específicas dos grupos silanóis calculada para as amostras.

Tabela 17 – Densidades específicas dos grupos silanóis calculadas para as CCAs e sílicas.

| Amostra | Teor SiO₂ (%) | Área Superficial (m²/g) | no. mol OH/g |
|-------------------|---------------------------------|---|---------------------|
| Sílica Cristalina | 99,24 | 1,09 | 8,99E-06 |
| Sílica Fundida | 97,97 | 2,89 | 2,35E-05 |
| CCA LF | 95,97 | 12,03 | 9,58E-05 |
| CCA LF LA | 96,88 | 17,67 | 1,42E-04 |
| CCA GSM | 89,14 | 47,61 | 3,52E-04 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Pode-se verificar que as CCAs apresentam maior quantidade de silanóis por grama de material de acordo com o cálculo realizado. Como os grupos OH ficam na superfície da sílica, pode-se inferir que por conter uma maior área superficial, maior seria a quantidade de grupos silanol e, conseqüentemente, maior a interação com a matriz polimérica.

4.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 16 exhibe os espectros de FTIR obtidos para as amostras de CCAs e sílicas.

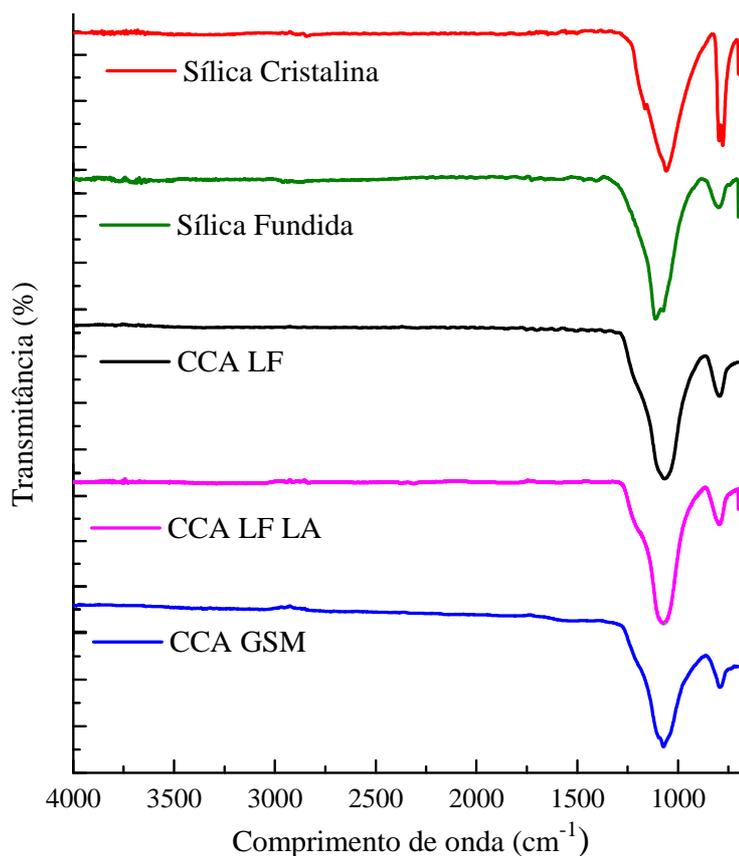


Figura 16 – Espectro de FTIR das CCAs e das sílicas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

A partir do espectro de FTIR é possível ver uma banda estreita e bastante intensa em todas as amostras próximo a 1100cm^{-1} referente a absorção da ligação Si-O, que de acordo com a literatura ocorre tipicamente entre 830 e 1110cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

A banda larga característica da absorção referente à O-H dos grupos Si-OH aparece na região entre 3700 e 3200cm^{-1} , no entanto, não foram encontradas nos espectros obtidos. De acordo com a literatura, as partículas de sílica apresentam silanóis na sua superfície. Talvez a vibração O-H não tenha sido observada em função de ser uma banda bastante sutil comparada a alta intensidade da banda Si-O (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). De qualquer forma, todas as amostras revelaram uma banda estreita próximo a região de 780cm^{-1} , característica da vibração de Si-O-H, que ocorre entre 810 e 470cm^{-1} (LIN; AKIL; ISHAK, 2011). Existe uma banda típica desta ligação em 470cm^{-1} , porém não foi possível perceber pois os espectros foram apenas até 650cm^{-1} .

Não foram detectados compostos de carbono nos espectros das amostras, assim como também não foi identificada banda da ligação Si-H que ocorre entre 2250-2100 cm^{-1} (STUART, 2004). As bandas encontradas para as sílicas e CCAs foram muito semelhantes.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 17, 18, 19, 20 e 21 mostram as micrografias obtidas pelo ensaio de MEV das sílicas e CCAs.

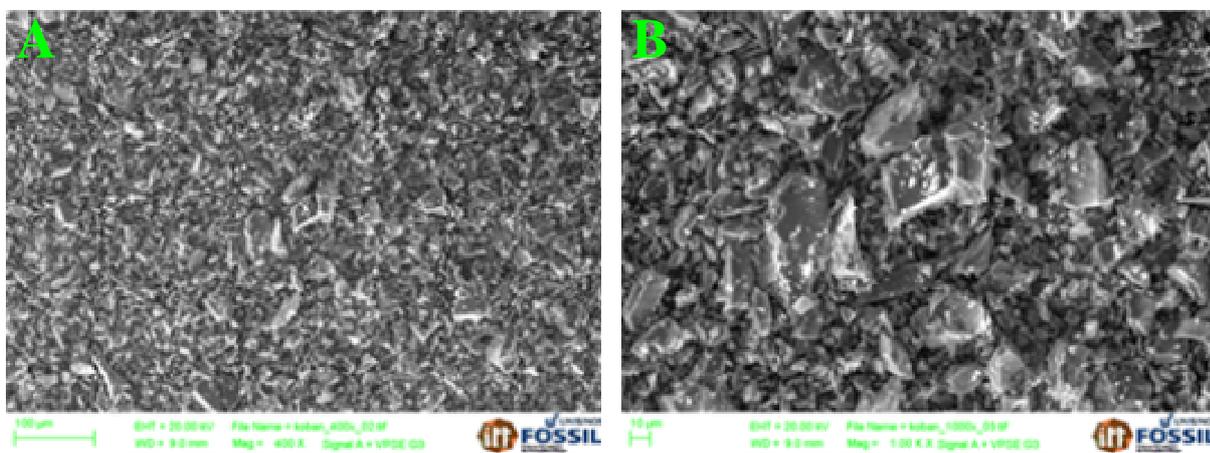


Figura 17 – MEV Sílica Cristalina (A - aumento original de 400x; B - 1000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

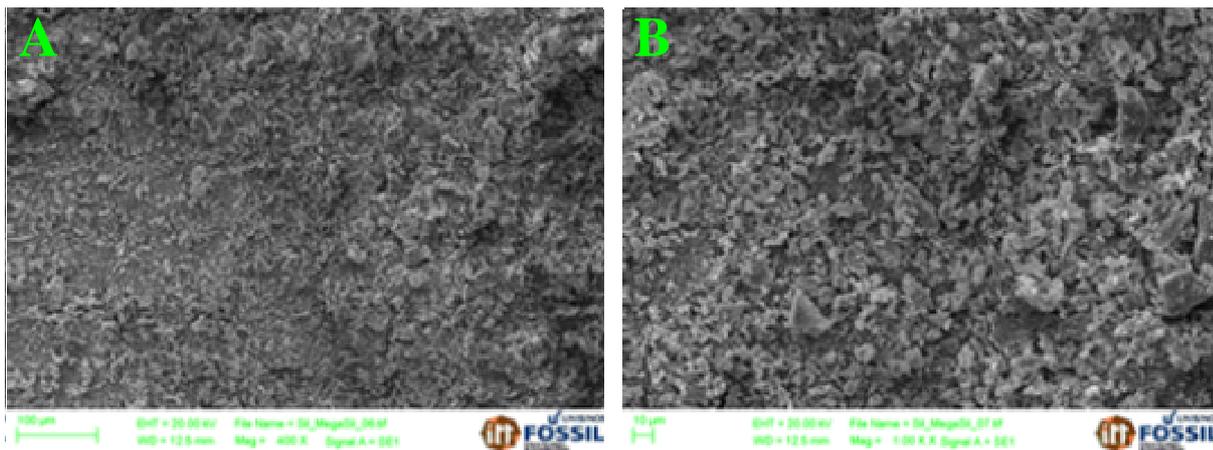


Figura 18 – MEV Sílica Fundida (A - aumento original de 400x; B - 1000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

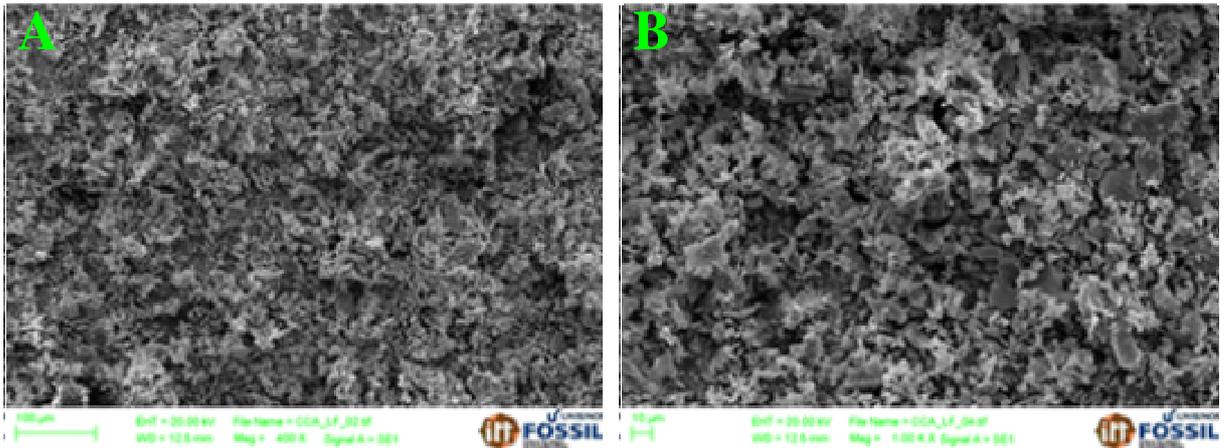


Figura 19 – MEV CCA LF (A - aumento original de 400x; B - 1000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

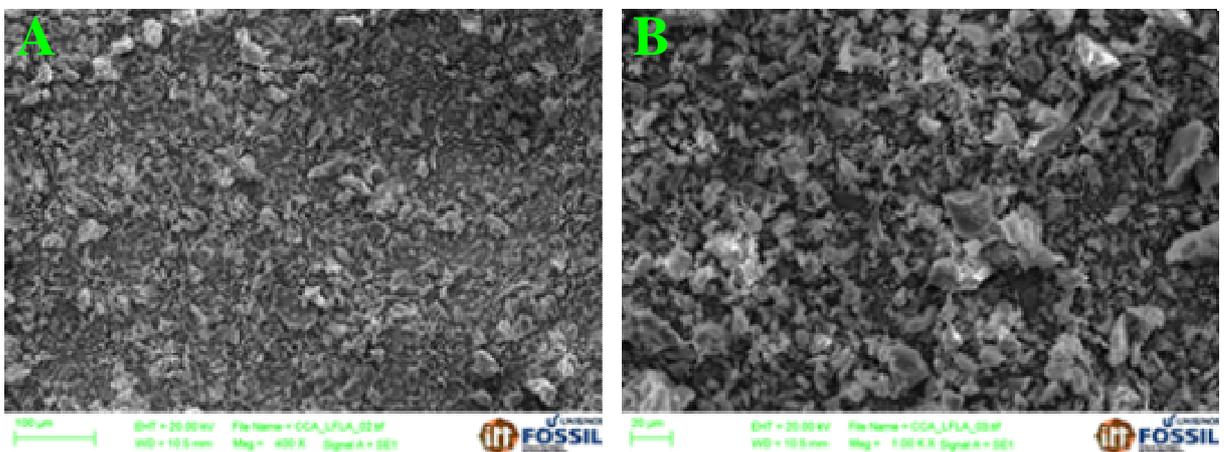


Figura 20 – MEV CCA LF LA (A - aumento original de 400x; B - 1000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

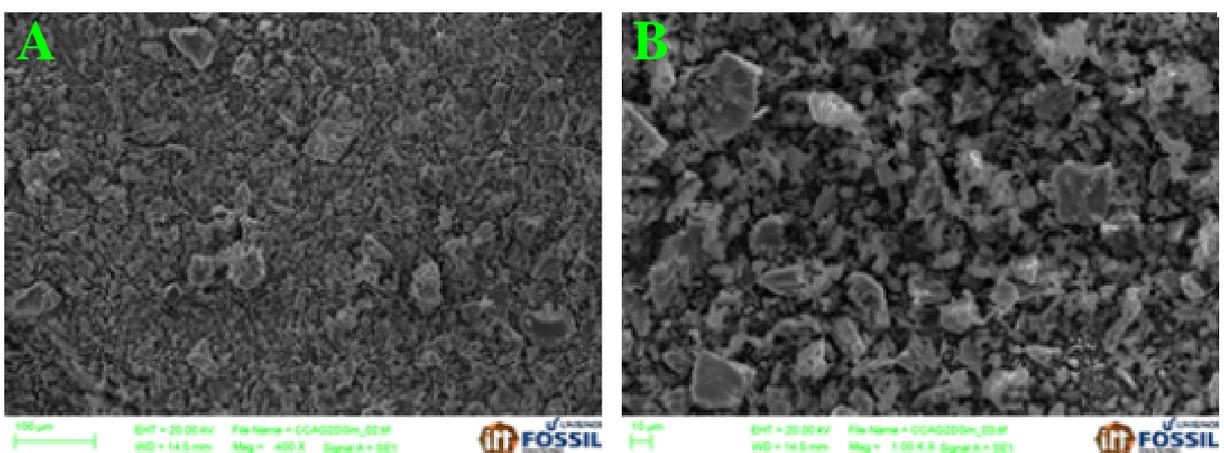


Figura 21 – MEV CCA GSM (A - aumento original de 400x; B - 1000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Através da análise das micrografias, é possível perceber que todas as cargas utilizadas neste trabalho apresentam forma angular e irregular. A forma da carga é muito importante para materiais compósitos. Diferentes formas tendem a contribuir com diferentes comportamentos mecânicos e reológicos dos compósitos (KHALIL, 2008). Chaudhary, Jollands e Cser (2004) ressaltam que para uso como agente de reforço, pode ser necessário, modificação física e química da CCA, já que esta possui forma irregular e estrutura porosa. Partículas irregulares podem implicar em obstrução de fluxo e fraca estabilidade dimensional. Wypych (2000) explica que partículas esféricas dão uma maior densidade de empacotamento, uma distribuição uniforme de tensão e uma menor viscosidade. Já partículas alongadas podem gerar reforço superior, reduzir o encolhimento e expansão térmica e facilitar propriedades tixotrópicas. Partículas irregulares não possuem vantagens específicas, mas são geralmente cargas de baixo custo. Tanto as sílicas, quanto as CCAs apresentaram forma de partículas semelhantes, com a principal diferença que a CCA apresenta estrutura porosa, o que já havia sido constatado através da análise de área superficial.

Diversos autores relatam que sílicas fundidas, em geral, apresentam forma esférica e sílicas precipitadas, forma irregular (WYPYCH, 2000). A presença majoritária de sílica esférica era esperada no momento da escolha e aquisição da Sílica Fundida, no entanto, esta também apresentou forma irregular.

Powers (1953 apud GASPAR et al., 2007) apresenta uma classificação para morfologia de partículas, conforme mostra a Figura 22.



Figura 22 – Formas de partículas.

Fonte: Powers (1953) apud Gaspar et al. (2007).

Com base na classificação apresentada, pode-se inferir que, tanto as amostras de CCA, quanto a amostra de Sílica Fundida, seriam subangulares. Sendo assim, com exceção da

amostra de Sílica Cristalina, que se mostra muito angular, todas as amostras analisadas apresentam microestrutura bastante semelhante.

Através das imagens pode-se confirmar que todas as amostras têm uma ampla distribuição granulométrica, já que é possível ver diversos tamanhos de partículas. Em especial a Sílica Cristalina, para qual é possível notar uma grande irregularidade de tamanhos.

4.2.7 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 23 apresenta os difratogramas das CCAs e das sílicas.

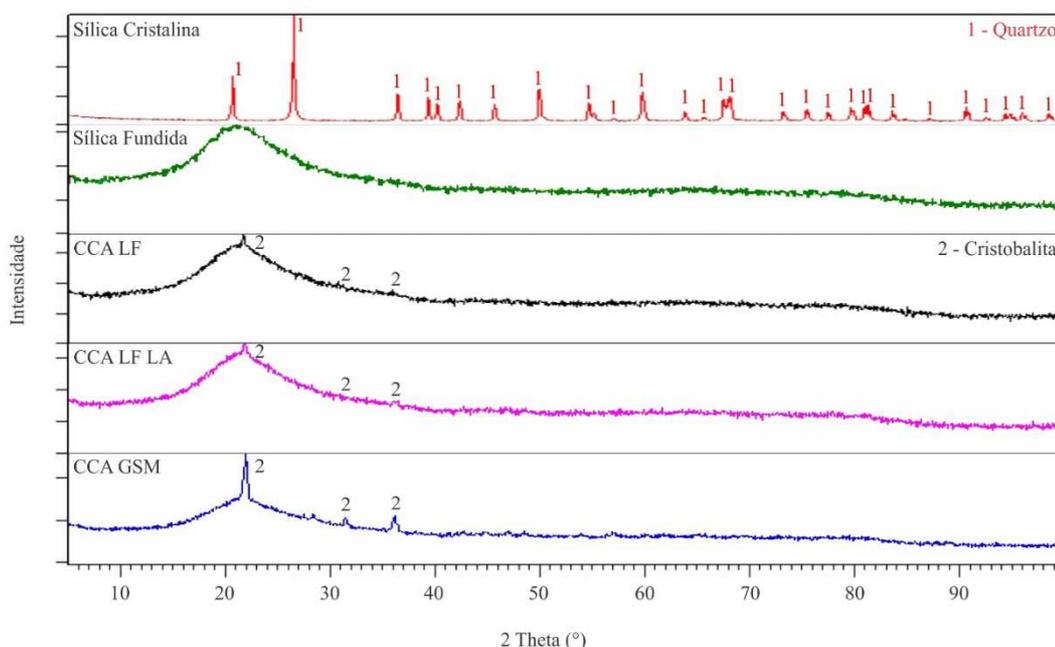


Figura 23 – Difratogramas das CCAs e das sílicas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

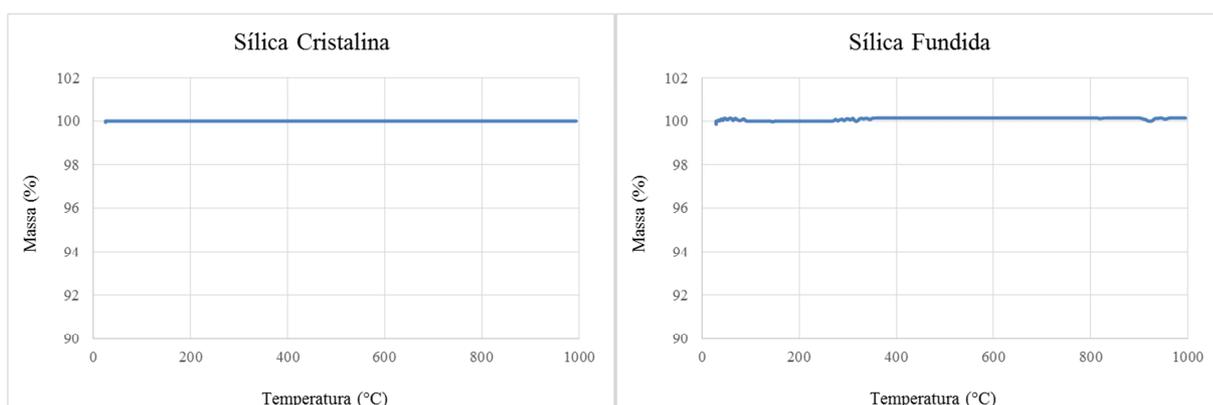
Picos largos e ausência de picos agudos indicam estrutura amorfa, além disso, um desvio da linha de base entre os ângulos 15 e 30° é indicativo de amorfismo. Através do difratograma pode-se ver que a Sílica Cristalina apresenta-se na forma de quartzo. Já a Sílica Fundida aponta a presença de amorfismo sem fase cristalina, pois mostra esse desvio da linha de base entre os ângulos 15 e 30°, chamado de halo de amorfismo, confirmando a amorficidade da amostra. Através da análise dos difratogramas das cinzas pode-se perceber que tanto a CCA LF e CCA LF LA quanto a CCA GSM apresentam halo de amorfismo,

mostrando que parte da amostra está na forma amorfa, mas que também apresentam sílica na forma de cristobalita. As características de cristalinidade ou amorfismo das amostras de CCA e sílica estão diretamente associadas aos processos de obtenção das mesmas. Através da forma do gráfico, pode-se observar que a CCA GSM mostra maior cristalinidade comparada a CCA LF. Isto pode ser explicado devido a forma de aquecimento da casca sobre a grelha, que conforme já foi colocado, possui gradientes de temperatura ao longo da queima. A sílica cristalina é facilmente obtida na forma de quartzo, já que esta é a forma alotrópica mais comum e obtida na menor temperatura, já a sílica fundida, 100% amorfa, normalmente é obtida por processos de resfriamento rápido do material, após fusão.

Wypych (2000) esclarece que a superfície das partículas de cargas minerais pode ser estimada a partir de um conhecimento da estrutura cristalina, uma vez que os processos de moagem clivam os cristais de acordo com um padrão típico de segmentação para um determinado mineral. Dessa forma, muitas vezes, a forma de partículas moídas pode ser determinada pela sua estrutura cristalina, a área de superfície do cristal é aumentada por meio de moagem, mas retém as características originais do mineral. Esta propriedade pode ser vista pelas micrografias mostradas na Figura 17 e vão ao encontro dos resultados de DRX, já que a Sílica Cristalina é a única em que é possível observar padrões trigonais nas partículas angulares, diferentemente das demais amostras que por serem predominantemente amorfas, não se notam esses padrões.

4.2.8 Análise Termogravimétrica (ATG)

Na Figura 24 estão apresentadas as curvas termogravimétricas das amostras, mostrando a perda de massa em função da temperatura.



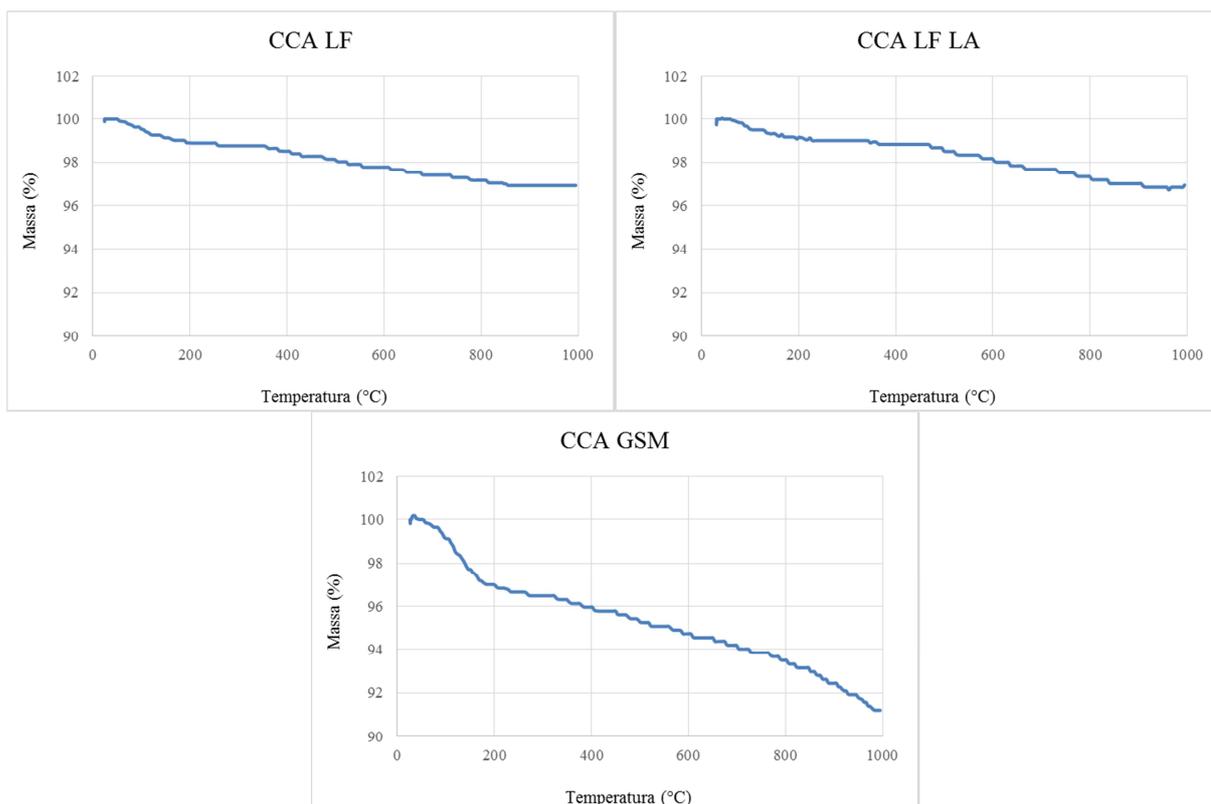


Figura 24 – Análise termogravimétrica das CCAs e das sílicas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Na Tabela 18 são exibidos os limites críticos considerados relevantes para cada amostra.

Tabela 18 – Limites críticos da ATG para as amostras de CCA e sílicas.

| Amostra | Δm (%) | | Total |
|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------|
| | $\approx 30 - 300^\circ\text{C}$ | $\approx 300 - 1000^\circ\text{C}$ | |
| Sílica Cristalina | - | - | 0,11 |
| Sílica Fundida | - | - | 0,14 |
| CCA LF | 1,24 | 0,99 | 3,09 |
| CCA LF LA | 0,95 | 1,33 | 3,30 |
| CCA GSM | 3,35 | 2,09 | 8,86 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

A Figura 24 mostra que as duas sílicas praticamente não apresentaram perda de massa, e os valores totais de perda de massa mostrados na Tabela 18 confirmam os encontrados para as análises de PF e CT, que ficaram abaixo de 0,2% para ambas.

A perda de massa total das amostras CCA LF, CCA LF LA e CCA GSM foi de 3,09; 3,3 e 8,86%, respectivamente. Esses valores, assim como as sílicas, vão ao encontro dos resultados de PF e CT mostrados no item 4.2.3. As CCAs apresentaram uma pequena perda de massa de 30 a 300°C, característica de eliminação de água adsorvida superficialmente. Khalil (2008) explica que a perda de massa entre 350 e 800°C pode ser atribuída à quantidade de água perdida pela condensação de grupos OH. Entre 300 e 1000°C, também é possível observar perda de massa que pode ser devido à eliminação de água de constituição, materiais voláteis, possíveis compostos orgânicos presentes e combustão de carbono, sendo que a CCA GSM, que possui maior teor de carbono, foi a que mais perdeu massa nessa região (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001).

4.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DESENVOLVIMENTO

Após os testes para determinação dos parâmetros mais adequados ao desenvolvimento das misturas, constatou-se que o catalisador Imidazol na proporção 0,5% apresentou melhor homogeneização na cura, uma vez que as aminas terciárias testadas ofereceram dificuldades para uso devido à dificuldade de dispersão e aparentemente terem coagulado nas misturas.

Após os testes das diferentes proporções das resinas, optou-se pela proporção de 65/35%, pois além de ser a mais utilizada nas patentes pesquisadas, a proporção 75/25% apresentou elevada adesividade, dificultado o processo de moldagem.

Com relação aos testes de moldagem, constatou-se que, entre as opções testadas no desenvolvimento experimental do presente estudo, a moldagem à quente com a mistura líquida e mantendo o molde aberto durante a cura, além de ter facilitado a cura, resultou em corpos de prova com maior massa e menor quantidade de bolhas comparados aos obtidos usando outras formas de moldagem. Para todas as outras formas de moldagem testadas, os corpos de prova apresentaram muitas falhas e bolhas, como mostra a Figura 25. Porém ao realizar a cura com o molde aberto o ar contido na mistura pôde sair, deixando os corpos de prova mais homogêneos conforme mostram as Figuras 26 e 27.

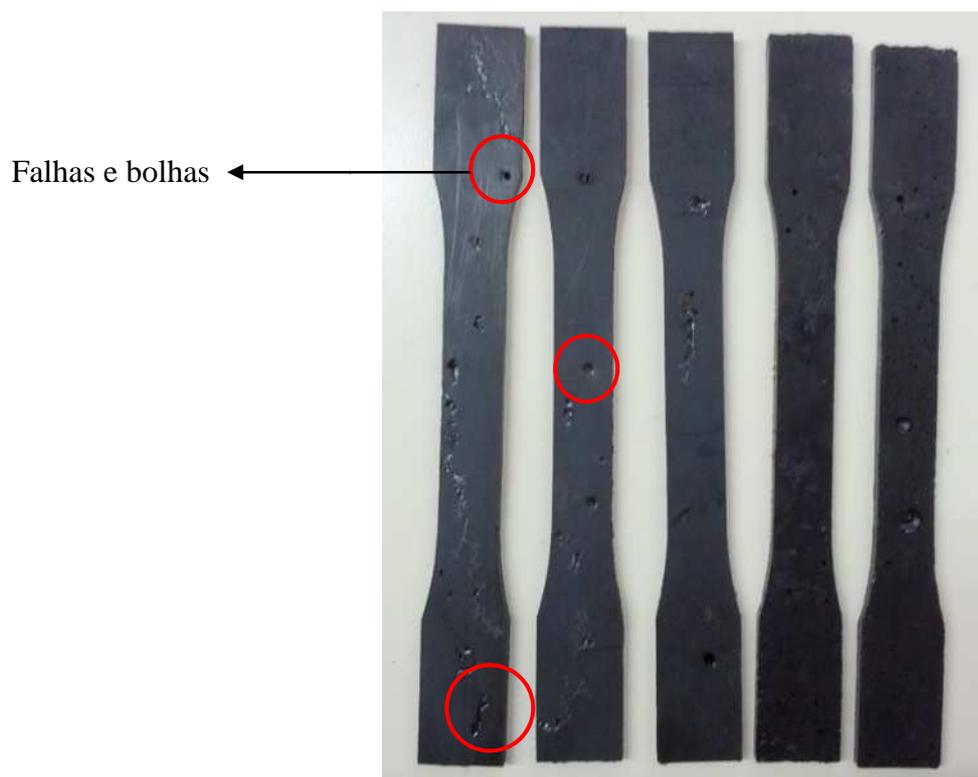


Figura 25 – CPs produzidos com o molde fechado e prensado.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

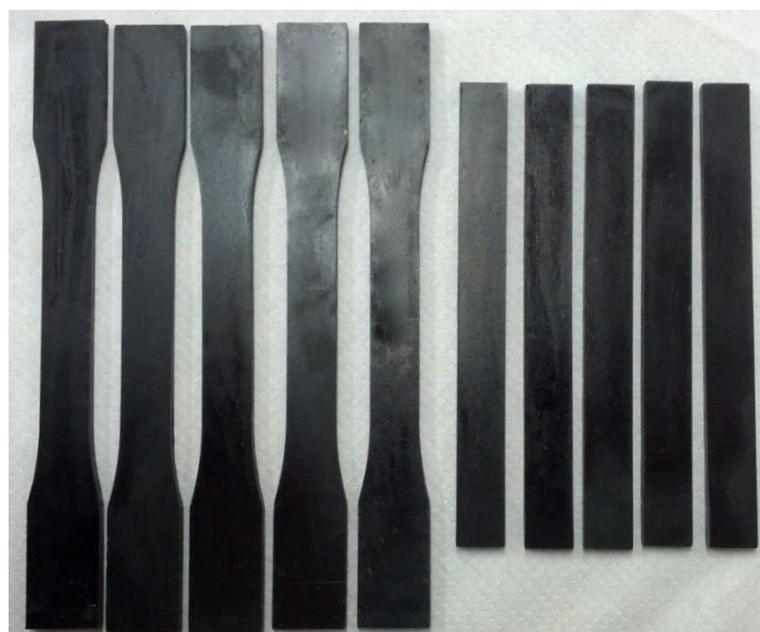


Figura 26 – CPs de CCA produzidos à quente, mistura líquida e cura com molde aberto.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

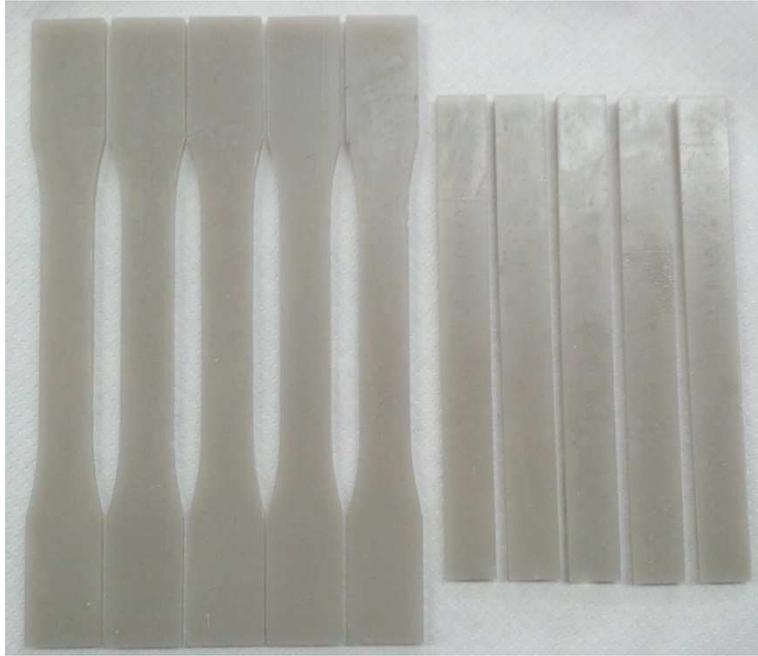


Figura 27 – CPs de sílica produzidos à quente, mistura líquida e cura com molde aberto.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

4.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS

Após o processo de produção dos compósitos, conforme descrito na metodologia, foram avaliadas propriedades físicas, químicas, térmicas e morfológicas e os resultados obtidos estão descritos nos itens a seguir. Para que fosse possível visualizar as mudanças de propriedades em relação ao aumento do percentual de adição das cargas foi feito um tratamento sem adição de nenhuma carga, um branco, que se chamou 0% Carga. Este tratamento foi produzido usando resina epóxi, resina fenólica, desmoldante e catalisador, nas proporções descritas na metodologia considerando as funções específicas de cada matéria-prima. Os percentuais de adição estudados foram: 20, 40 e 60% para todas as cargas estudadas, quais sejam, Sílica Cristalina, Sílica Fundida, CCA LF, CCA LF LA e CCA GSM. A identificação das amostras foi feita colocando-se o percentual de adição, seguido da carga usada. Todas as análises foram feitas para todos os percentuais e cargas, totalizando 16 tratamentos.

4.4.1 Viscosidade

Conforme já referido na metodologia, os ensaios de viscosidade foram efetuados considerando apenas a resina epóxi e a carga, sem os demais componentes da mistura. O

catalisador e endurecedor foram removidos para que não houvesse perigo de reticulação das misturas no viscosímetro. No entanto, para verificar a viscosidade do sistema composto pela mistura das resinas epóxi e fenólica, na proporção 65/35, também foi realizada análise desta mistura. Os resultados encontrados estão expostos na Figura 28, onde os valores do eixo vertical foram expressos em escala logarítmica, para que fosse possível uma melhor visualização.

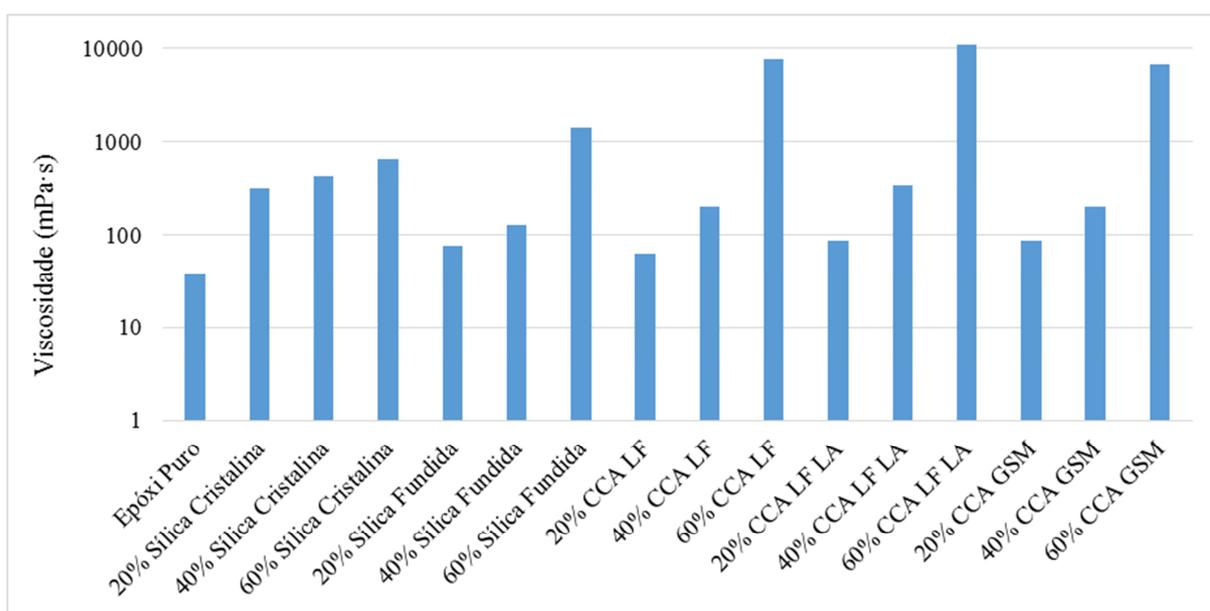


Figura 28 – Viscosidade das misturas (mPa.s).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Os resultados mostram uma evidente tendência de aumento da viscosidade com o aumento da adição das cargas. Suwanprateeb e Hatthapanit (2002) explicam que o aumento da viscosidade ocorre porque as partículas da carga agem como um obstáculo para o fluxo da resina.

Para os percentuais de 20 e 40% as viscosidades obtidas para as misturas de Sílica Fundida e CCAs apresentaram valores muito próximos. No entanto, para o percentual de 60% de adição, é notório que existe um aumento exponencial da viscosidade para as misturas contendo CCAs. As viscosidades das misturas de sílica foram menos afetadas pela incorporação de carga comparadas a CCA. A viscosidade da mistura de CCA aumentou exponencialmente com o aumento do teor de carga, enquanto a mistura de Sílica Cristalina aumentou a viscosidade de forma razoavelmente linear com a incorporação da carga. Este fato

é explicitado na Figura 29, que mostra, o efeito do aumento do teor de carga na viscosidade das misturas.

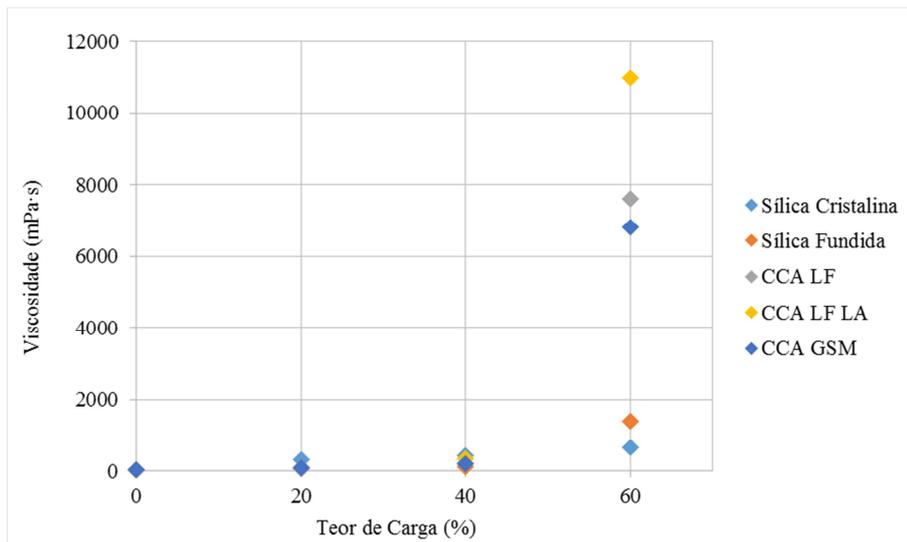


Figura 29 – Efeito do aumento do teor de carga na viscosidade das misturas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Khalil (2008) explica que a incorporação de cargas em matrizes poliméricas pode trazer melhores propriedades mecânicas e térmicas, no entanto quando adicionadas em grandes quantidades podem ocorrer diversas dificuldades de processamento, já que a adição geralmente provoca um aumento significativo na viscosidade da matriz. É possível ver isso claramente para as misturas contendo cinza, já que o aumento significativo na sua viscosidade pode inviabilizar o processamento destas, assim observado para o percentual de 60% de adição. Para aplicação no encapsulamento de semicondutores, por exemplo, a viscosidade da mistura é um parâmetro importante, já que viscosidades muito elevadas podem dificultar a fluidez do material durante o processo de moldagem do composto sobre o chip.

A viscosidade é afetada por várias propriedades físicas da carga, como a geometria, tamanho de partícula, estrutura química e área superficial (KHALIL, 2008). Estas propriedades, conforme a caracterização das cargas apresentada no item 4.2, são similares para as sílicas e CCAs, com exceção de propriedades como a área superficial, que é maior para as CCAs, o que pode explicar este elevado aumento de viscosidade para o percentual de 60% de adição. Apesar das viscosidades obtidas para as misturas de Sílica e CCA apresentarem valores muito próximos para os percentuais de 20 e 40%, pode-se observar na

Figura 28 que nestes percentuais as misturas de Sílica Cristalina apresentaram-se mais viscosas. Isto pode ocorrer em função da geometria e tamanho das partículas, que além de serem muito angulares ainda apresentam grande irregularidade de tamanhos. Além disso, nota-se que as misturas de Sílica Cristalina apresentaram comportamento de elevação da viscosidade com o aumento do percentual de carga linear, enquanto a Sílica Fundida e as CCAs mostraram aumento exponencial de viscosidade. Isto pode ocorrer em função da estrutura cristalina, já que tanto a Sílica Fundida quanto as CCAs apresentam forma estrutural predominantemente amorfas e portanto mais reativas.

A viscosidade também é afetada pela estrutura química da carga, sua interação com a matriz e interações partícula-partícula. Pode-se observar que para os teores de 40 e 60% a CCA LF LA apresentou viscosidade mais elevada comparada a CCA LF e inclusive a CCA GSM, que possui a maior área superficial. Este fato ocorreu, provavelmente, em função da CCA LF LA apresentar uma maior interação com a matriz e menor entre suas próprias partículas, já que esta, diferentemente das outras CCAs, apresentou pH ácido, podendo-se inferir que por isso apresenta maior quantidade de grupos silanol na sua superfície e consequentemente maior interação com a matriz polimérica.

4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para investigação dos principais constituintes das misturas analisadas. Conforme descrito na metodologia, a análise de FTIR foi realizada para os compósitos antes e após o processo de cura.

A Figura 30 apresenta os espectros obtidos para a resina epóxi comercial GY 260 pura, da resina fenólica pura, SFP 643, e do tratamento 0% Carga, todas antes da cura.

O espectro de FTIR da resina epóxi (GY 260) pura mostra as bandas de absorção características de uma resina epóxi a base de epicloridrina e bisfenol-A. Entre 3600 e 3200 cm^{-1} aparece uma banda larga característica da absorção referente à ligação OH, nesta resina este pico é pequeno em função do baixo teor de OH na molécula. A banda que aparece no espectro em 914 (950 a 860 cm^{-1}) mostra absorção referente ao grupo epóxi, e na faixa de 1100 cm^{-1} referente à presença de éter aromático. De 3100 a 3000 cm^{-1} são os picos referentes a CH de compostos aromáticos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

No espectro da resina fenólica é possível ver uma banda larga de OH de 3600 a 3200 cm^{-1} , mais intenso comparado a resina epóxi, logo depois desta banda aparecem bandas de baixa intensidade relativas a C–H aromáticos. Em 1600 cm^{-1} aparece uma banda típica de C=C de compostos aromáticos e em 1200 cm^{-1} , aproximadamente, aparece uma banda larga e intensa da ligação C–O. Entre 1100 e 650 cm^{-1} aparecem diferentes ligações C–H (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

O tratamento 0% Carga é a mistura resina epóxi e fenólica na proporção 65/35%, respectivamente, e mostra claramente uma fusão dos dois espectros acima.

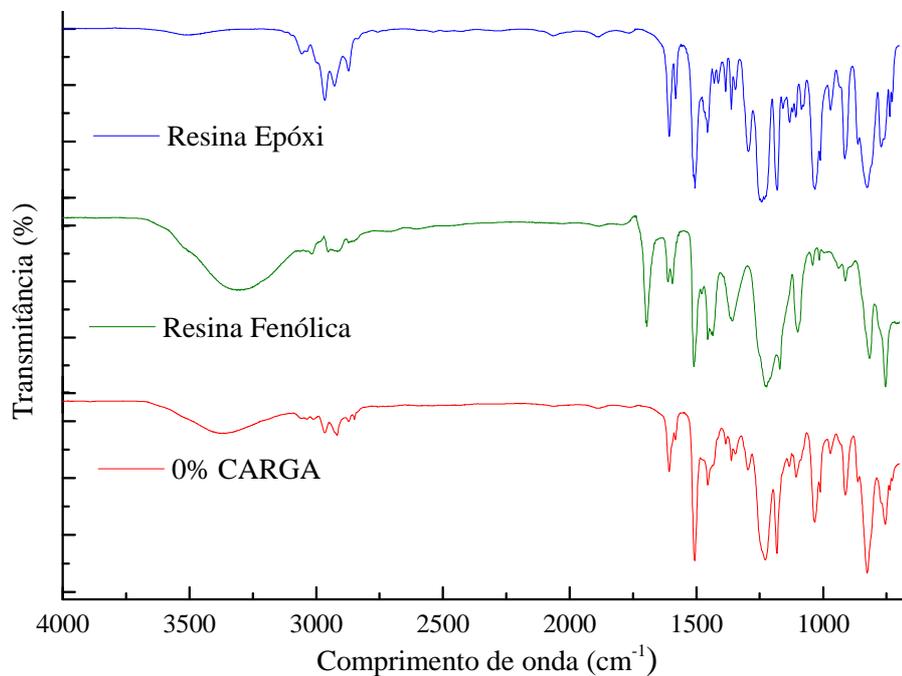


Figura 30 – Espectro de FTIR da resina epóxi, fenólica e 0% Carga.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

As Figuras 31 e 32 apresentam os espectros obtidos para os tratamentos 20, 40 e 60% de adição das cargas Sílica Cristalina e CCA LF, respectivamente, obtidos antes da cura. Foram escolhidos estes espectros como exemplos, já que todos os espectros obtidos apresentaram muita semelhança para os diferentes percentuais de adição e cargas analisadas. Para facilitar a comparação e visualização dos picos, foram colocados juntamente os espectros do tratamento 0% Carga e da carga pura.

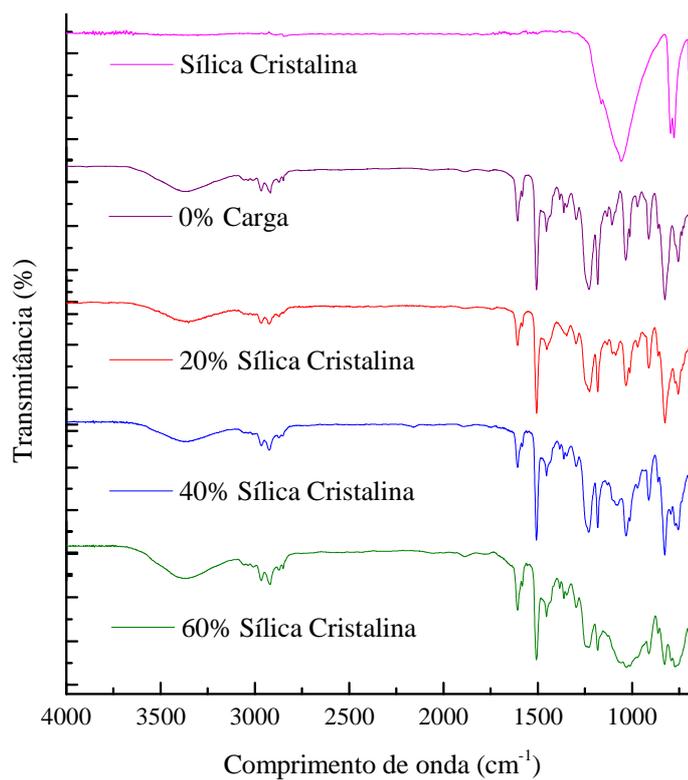


Figura 31 – Espectro de FTIR dos tratamentos 20, 40 e 60% Sílica Cristalina.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

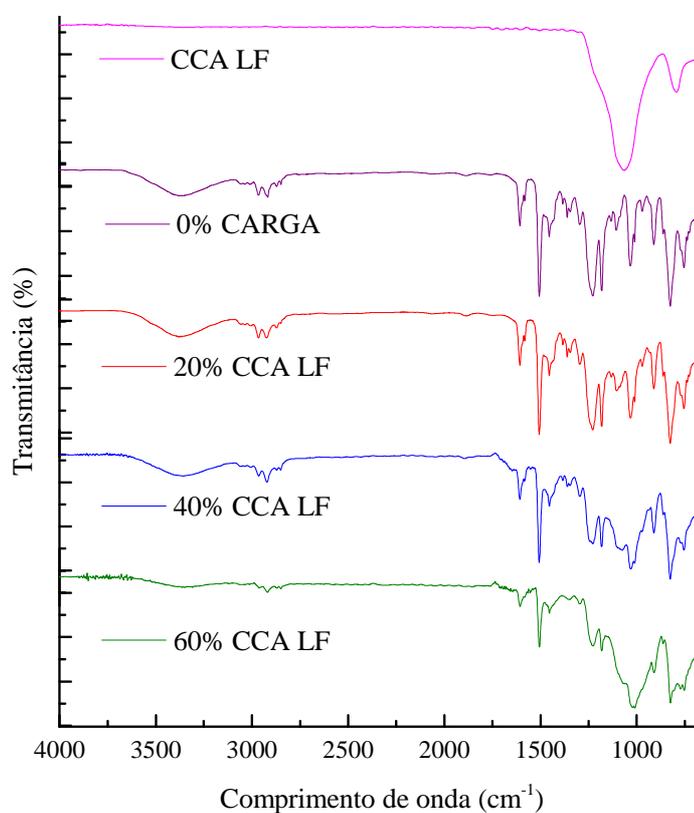


Figura 32 – Espectro de FTIR dos tratamentos 20, 40 e 60% CCA LF.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Através da análise das Figuras 31 e 32, pode-se perceber que se assemelharam com o espectro obtido para o tratamento 0% Carga. No entanto, a medida que vai aumentando a concentração de carga, pode-se ver que a banda próxima a 1100cm^{-1} , referente a absorção da ligação Si-O, vai aumentando e se unindo com as bandas do final do espectro das resinas. Como foi mostrado no item 4.2.5, que apresenta os resultados de FTIR das cargas, estas apresentaram espectros muito semelhantes, e por isso já era esperado que os espectros das misturas contendo os diferentes percentuais de adição, também permanecessem similares uns aos outros.

A Figura 33 mostra o espectro obtido para o tratamento 0% Carga antes da reação de cura e após a reação de cura da resina epóxi.

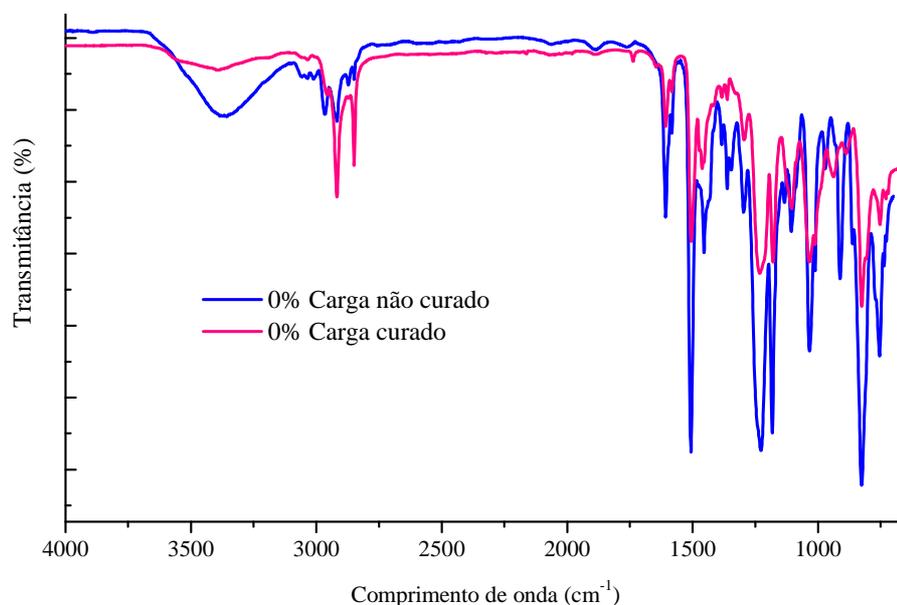


Figura 33 – Espectro de FTIR dos tratamentos 0% Carga antes e após a cura.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

A reação de cura se dá pela abertura do anel epóxi, que reage com o OH fenólico, formando uma ligação de éter aromático. Isto é observado pelo desaparecimento da banda de epóxi, em 914cm^{-1} , redução da banda de OH em 3400cm^{-1} e o aumento da banda de éter aromático, em 1100cm^{-1} . Este comportamento está de acordo com o mecanismo de cura teórico, apresentado na Figura 34 que mostra a reação de polimerização epóxi-fenol catalisada pelo imidazol. O mesmo comportamento foi observado para todos os percentuais e cargas que

foram analisados após a cura, por este motivo os outros espectros não estão apresentados no trabalho.

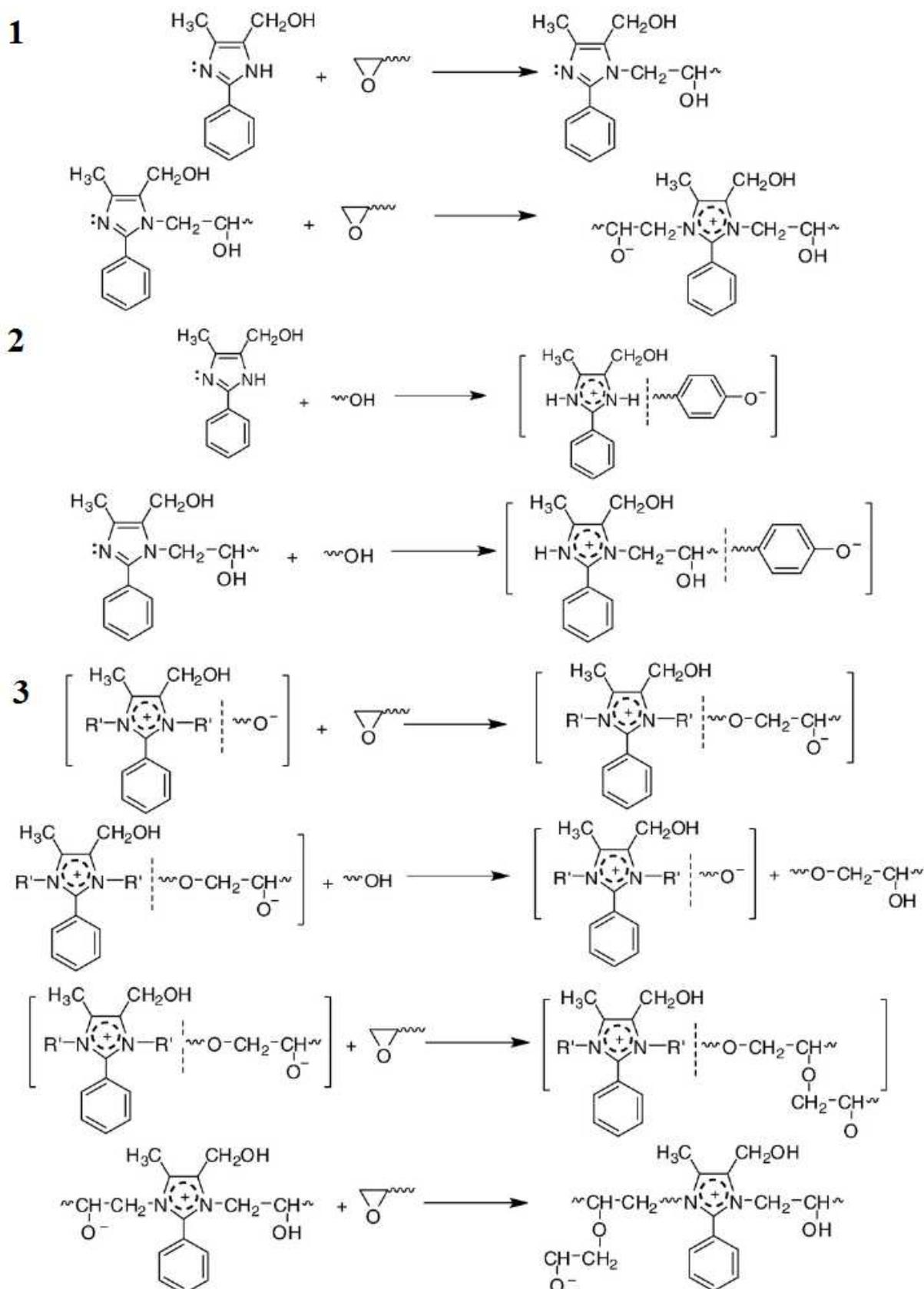


Figura 34 – Mecanismos da reação de cura.

Fonte: Adaptado de Heo e Park (2012).

4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi realizada nas misturas, com todos os componentes, antes do processo de cura. Nesta análise, com o primeiro aquecimento, foi possível determinar as temperaturas de transição vítrea do material não curado e de início da reação, bem como a energia liberada pela reação de cura. No segundo aquecimento, foi possível determinar a temperatura de transição vítrea do material curado. Os termogramas obtidos podem ser vistos nas Figuras 35, 36, 37, 38 e 39 a seguir, que mostram as sobreposições dos diferentes percentuais de adição de cada carga.

As análises de DSC dos compósitos foram realizadas por varredura de temperatura, conforme descrito na metodologia. Entretanto, para se certificar que o tempo e temperatura que foram usados para o processo de cura estavam corretos, foi realizada uma análise isotérmica e, através desta análise, constatou-se que o material curou completamente nos parâmetros adotados na prática.

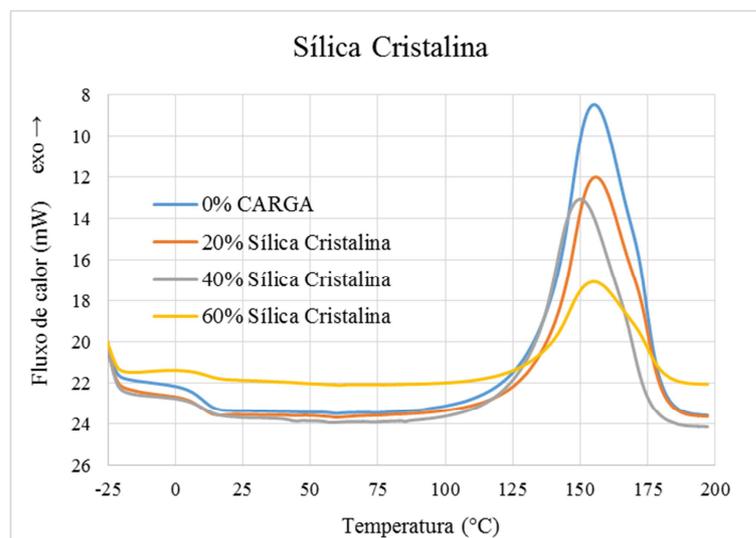


Figura 35 – DSC dos compósitos 20, 40 e 60% Sílica Cristalina.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

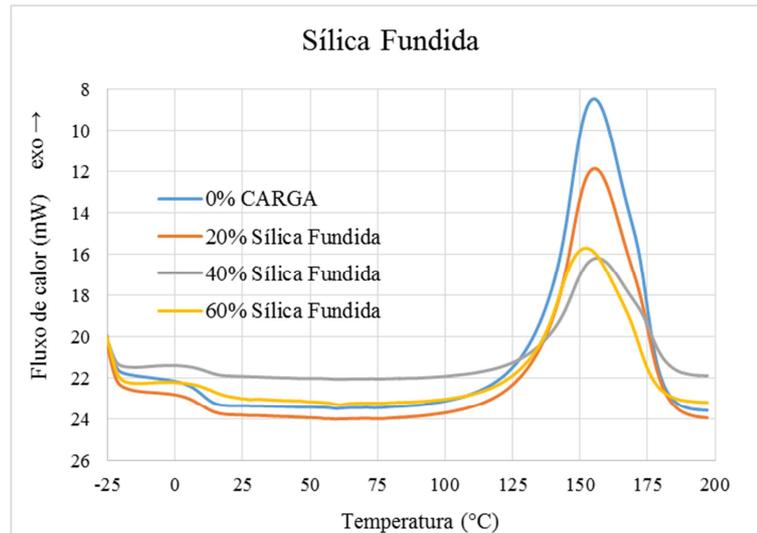


Figura 36 – DSC dos compósitos 20, 40 e 60% Sílica Fundida.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

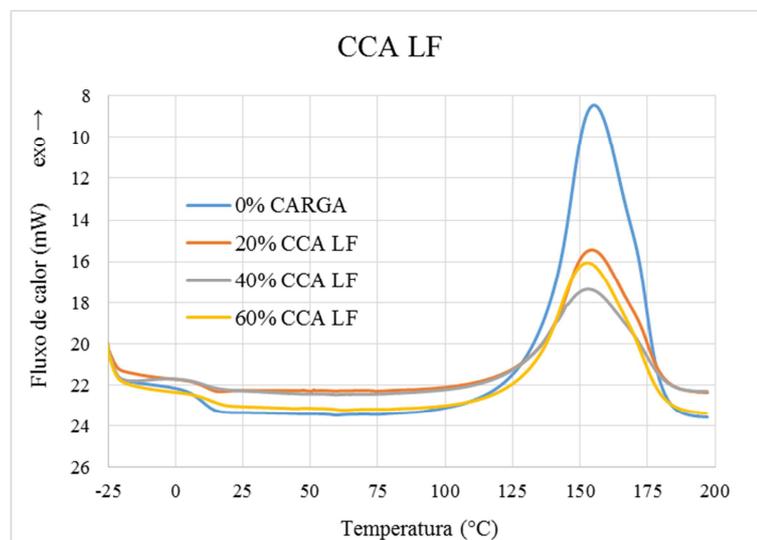


Figura 37 – DSC dos compósitos 20, 40 e 60% CCA LF.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

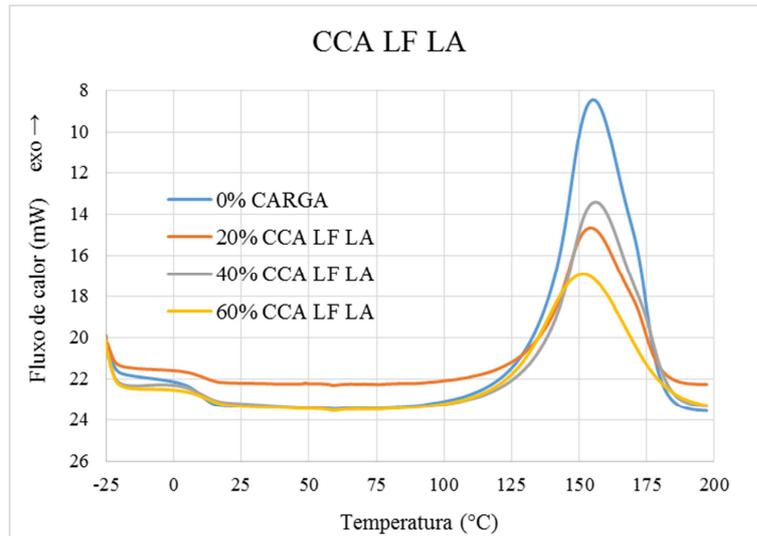


Figura 38 – DSC dos compósitos 20, 40 e 60% CCA LF LA.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

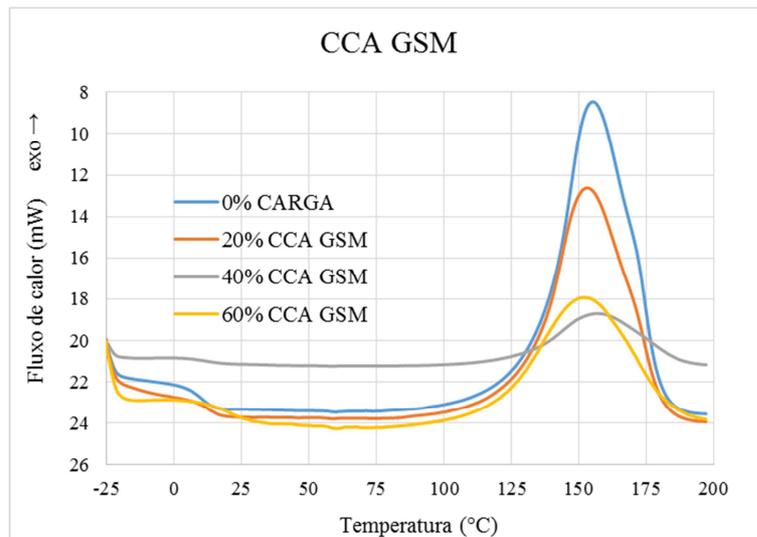


Figura 39 – DSC dos compósitos 20, 40 e 60% CCA GSM.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

A Tabela 19 mostra os valores de T_g (temperatura de transição vítrea), antes e após a reação de cura, a $T_{máx}$, temperatura de pico, e a entalpia da reação das misturas, obtidos a partir dos termogramas correspondentes, mostrados nas Figuras anteriores.

Tabela 19 – Parâmetros obtidos a partir de análise de DSC das misturas.

| Amostra | Tg (°C) | Tg pós cura (°C) | T máx (°C) | Entalpia (J/g) |
|-----------------------|----------------|-------------------------|-------------------|-----------------------|
| 0% Carga | 10,1 | 137,6 | 155,2 | 279,0 |
| 20% Sílica Cristalina | 8,9 | 137,9 | 155,7 | 211,1 |
| 20% Sílica Fundida | 8,6 | 138,1 | 155,3 | 203,0 |
| 20% CCA LF | 10,3 | 139,9 | 154,3 | 221,8 |
| 20% CCA LF LA | 11,1 | 141,9 | 154,1 | 219,5 |
| 20% CCA GSM | 12,0 | 141,8 | 153,2 | 212,6 |
| 40% Sílica Cristalina | 10,0 | 141,5 | 150,2 | 159,8 |
| 40% Sílica Fundida | 11,1 | 140,3 | 156,4 | 150,1 |
| 40% CCA LF | 9,8 | 142,5 | 153,1 | 129,0 |
| 40% CCA LF LA | 10,2 | 137,7 | 156,0 | 165,8 |
| 40% CCA GSM | 11,7 | 139,6 | 156,5 | 136,4 |
| 60% Sílica Cristalina | 11,1 | 141,0 | 155,1 | 106,5 |
| 60% Sílica Fundida | 13,2 | 143,8 | 152,3 | 101,9 |
| 60% CCA LF | 13,0 | 149,0 | 152,8 | 98,3 |
| 60% CCA LF LA | 11,8 | 139,3 | 151,4 | 91,8 |
| 60% CCA GSM | 15,0 | 140,5 | 151,7 | 79,6 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Os eventos térmicos que geram modificações nas curvas de DSC podem ser de primeira ou de segunda ordem. Transições de primeira ordem representam variações de entalpia, endotérmicas ou exotérmicas, e são caracterizadas como picos. A área do pico diretamente sob a curva é proporcional à entalpia envolvida no processo, cujos valores estão expressos na Tabela 19 em J/g. Não foram detectados picos endotérmicos nas amostras analisadas, mostrando que não houve perda de massa da amostra como vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis. Todas as amostras analisadas apresentaram apenas picos exotérmicos. Os eventos exotérmicos são característicos de cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, entre outros. No caso das curvas obtidas, fica claro que o pico exotérmico é relativo à reação de cura da resina epóxi. O mecanismo de cura entre a resina epóxi e fenólica e o catalisador imidazol está ilustrado no esquema apresentado na Figura 34. Através da reação, pode-se observar que há dois mecanismos de iniciação da cura pelo catalisador imidazol, a primeira é uma reação primária linear entre o anel epóxi e o catalisador e a segunda reação é do grupo OH fenólico com o catalisador. A terceira parte elucidada a propagação da reação, mostrando a polimerização do material. Dessa forma, pode-se inferir que o “ombro” detectado em algumas das curvas de DSC se dá devido a estes dois mecanismos de iniciação, já que o imidazol reage tanto com o anel epóxi quanto com o fenol. O resultado encontrado na análise de DSC, que mostra a reação de polimerização epóxi-fenol,

catalisada pelo imidazol, corrobora com os resultados encontrados para a análise de FTIR, apresentados no item 4.4.2.

As transições de segunda ordem ocorrem quando há variação na capacidade calorífica, sem variações de entalpia, e são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamados de degraus, como a temperatura de transição vítrea (Tg). A primeira varredura mostra a Tg da resina não curada. Nas curvas, pode-se observar um degrau próximo à temperatura de 10°C. Esta temperatura representa o ponto na qual tem-se mobilidade nas cadeias. É uma mudança reversível, na qual as cadeias passam de um estado rígido a um estado de maior mobilidade (PETRIE, 2006).

As Tgs dos compósitos curados foram obtidas na segunda varredura realizada e estão expostos na Tabela 19. Para todas as amostras estudadas, não foi medida qualquer liberação de calor na segunda varredura completa, mostrando a cura total do material (MACHADO; MATOS, 2004; BUDEMBERG, 2013). Após a reação de cura, observa-se que a Tg do material fica em torno de 140°C, o que pode ser considerado um valor alto para um polímero epoxídico. A Tg é uma propriedade do polímero que depende de sua estrutura química e do grau de reticulação. Cadeias de polímeros mais lineares, mais flexíveis, levam a materiais com menor Tg. Neste caso, como a estrutura do material é composta por polímeros aromáticos, mais rígidos, tem-se uma alta Tg, o que pode indicar alta densidade de reticulação. A Tg do material curado também está relacionada com a resistência química e térmica do polímero, quanto maior a Tg, mais resistente é o material (PETRIE, 2006).

Pode-se observar que tanto as Tgs, antes e após a cura, quanto as temperaturas máximas de reação não parecem ter sido influenciadas significativamente pela carga e seus diferentes percentuais de adição, pois permaneceram dentro de uma faixa de temperatura de variação pequena, como pode ser observado na Tabela 19.

As curvas DSC das amostras mostraram perfis termoanalíticos similares umas às outras, indicando que a presença das sílicas e CCAs, nas diferentes proporções, não alterou significativamente o comportamento térmico e o mecanismo de cura do material. O que fica evidente com a análise é que a medida que aumenta o percentual de carga, diminui a entalpia da reação, já que existe uma menor quantidade de material a reagir, conforme evidencia a Figura 40. O calor de reação do processo de cura foi de 279J/g para a amostra 0% carga e foi baixando com a adição das diferentes cargas, chegando a 79,6J/g para o tratamento 60% CCA GSM. Isso pode ser visto pela área do pico exotérmico, que foi diminuindo. Wypych (2000) explica que os agentes de reforço têm um efeito muito reduzido sobre a reticulação da matriz,

exceto quando são usados como agentes de reticulação, quando o efeito é causado pelas propriedades físicas da carga ou quando existe efeito catalítico sobre a cura. Nesses casos pode ocorrer um aumento na taxa de cura, o que não foi evidenciado nas amostras analisadas.

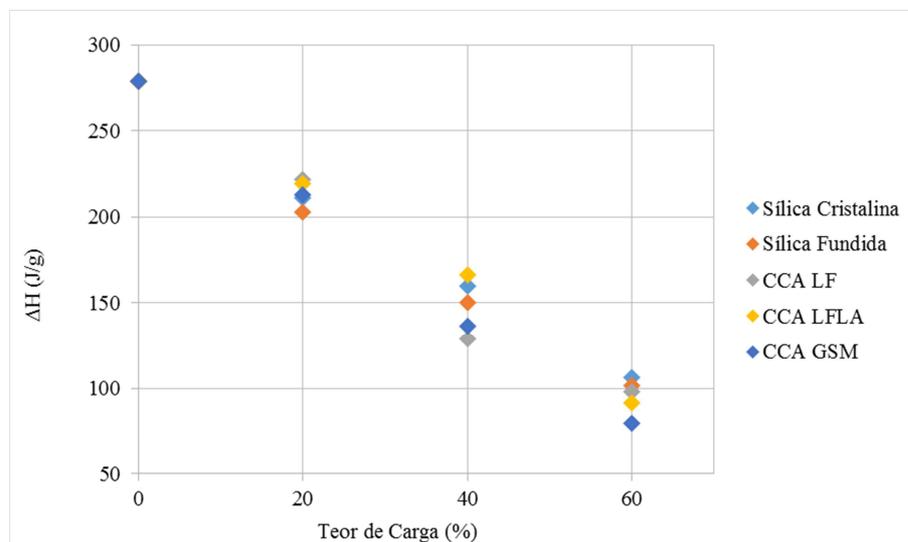


Figura 40 – Valores da entalpia (J/g) para as diferentes cargas e percentuais de adição.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Existem diversas características das amostras que podem afetar as curvas de DSC, como a forma e o histórico térmico que a amostra sofreu até o momento da análise. Teve-se o cuidado para que as amostras tivessem o mesmo histórico térmico e características, entretanto como as misturas foram obtidas em escala laboratorial, homogêneas manualmente e o tempo de adição da carga foi diferente para cada percentual e carga, algumas variações detectadas podem ter decorrido disto. Como para sílica fundida, que a curva de 40% parece ter ficado abaixo da curva de 60% e para a CCA LF LA, que a curva de 20% ficou abaixo da de 40%, ou um leve deslocamento das curvas para direita ou esquerda. Além disso, é importante salientar que a análise de DSC traz um indicativo de comportamento, mas não pode ser considerada como um resultado absoluto, já que nesta metodologia utilizou-se apenas 10mg de amostra, as condições de mistura foram diferentes para cada carga e as partículas da carga não apresentam as mesmas características em toda a amostra.

4.4.4 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada para os compósitos, após o processo de cura. A estabilidade térmica dos compósitos é uma importante informação para sua aplicação. O ensaio de ATG não indica a temperatura para o processo de cura, vista na análise de DSC, mas pode indicar qual a temperatura limite de utilização dos compósitos. Dessa forma, os resultados obtidos representam as temperaturas máximas que os compósitos podem suportar após o processo de reticulação. Os termogramas foram sobrepostos, mostrando no mesmo gráfico os diferentes percentuais de adição da mesma carga, e podem ser visualizados nas Figuras 41, 42, 43, 44 e 45. A Figura 46 apresenta as curvas DTG dos compósitos de Sílica Cristalina. Este gráfico representa estas curvas para todos os compósitos, já que os resultados ficaram muito semelhantes para as demais cargas.

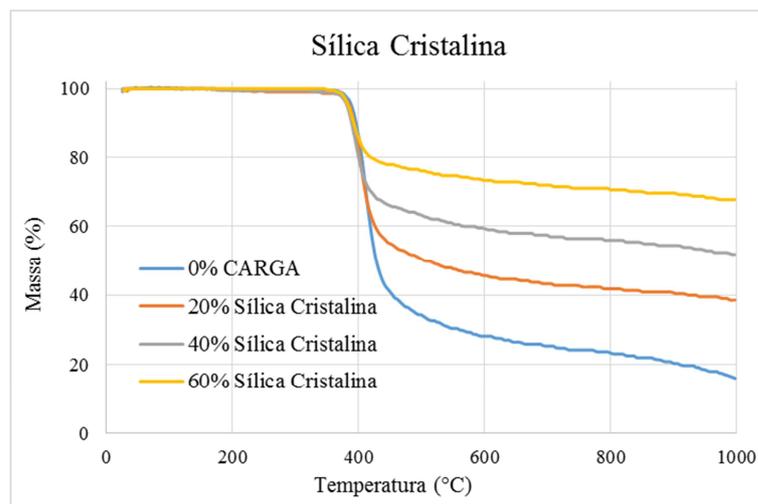


Figura 41 – ATG dos compósitos 20, 40 e 60% Sílica Cristalina.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

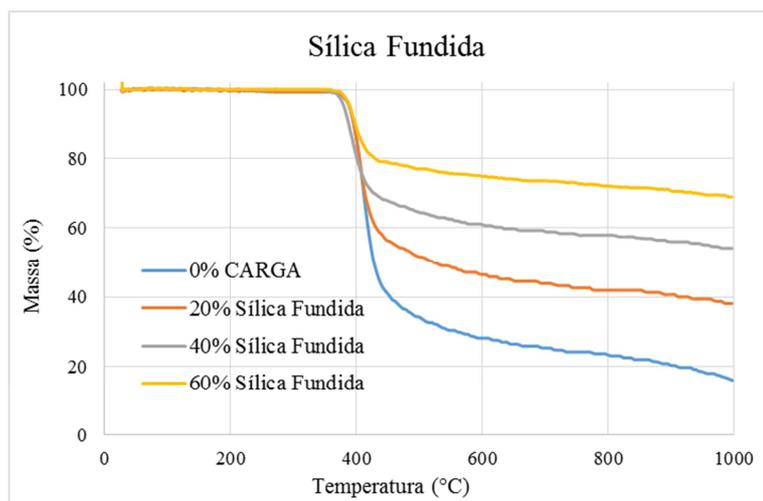


Figura 42 – ATG dos compósitos 20, 40 e 60% Sílica Fundida.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

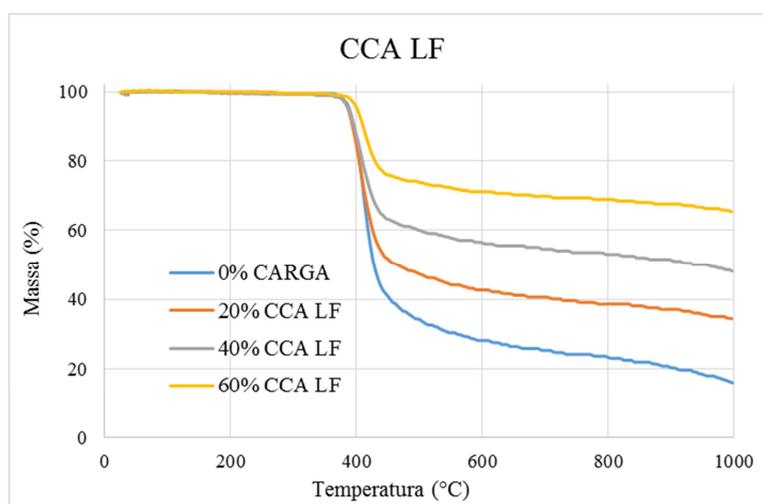


Figura 43 – ATG dos compósitos 20, 40 e 60% CCA LF.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

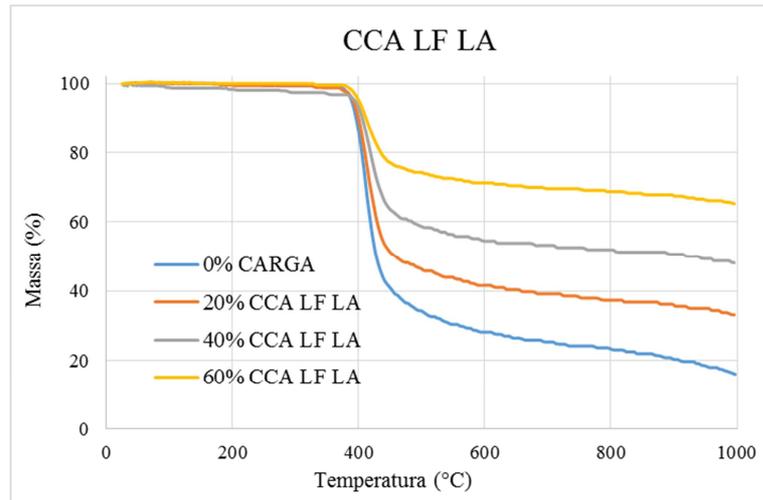


Figura 44 – ATG dos compósitos 20, 40 e 60% CCA LF LA.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

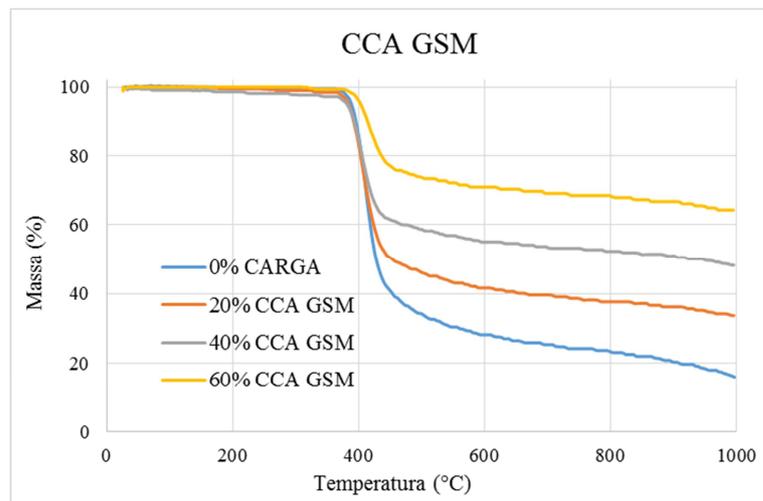


Figura 45 – ATG dos compósitos 20, 40 e 60% CCA GSM.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

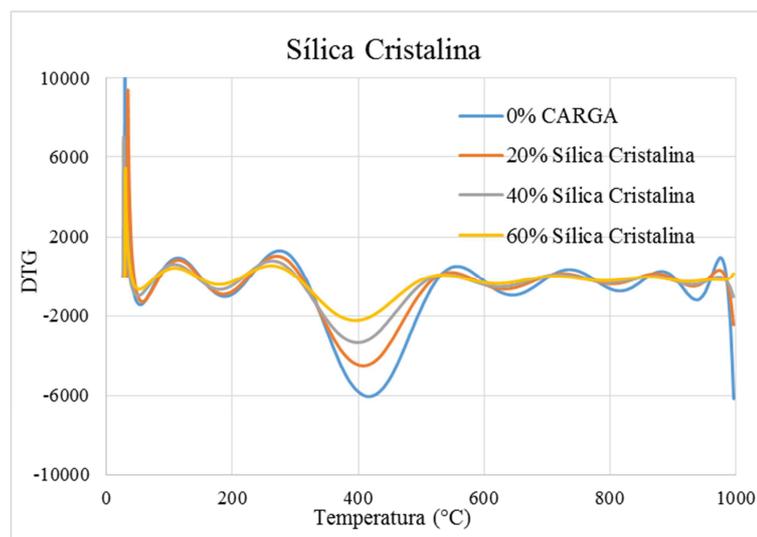


Figura 46 – Curvas DTG dos compósitos 20, 40 e 60% Sílica Cristalina.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

A Tabela 20 exibe os principais limites críticos considerados relevantes para os compósitos.

Tabela 20 – Limites críticos da ATG para os compósitos.

| Amostra | Δm (%) | | Total |
|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------|
| | $\approx 110 - 280^{\circ}\text{C}$ | $\approx 280 - 560^{\circ}\text{C}$ | |
| 0% Carga | 0,66 | 69,10 | 84,23 |
| 20% Sílica Cristalina | 0,94 | 51,32 | 61,61 |
| 20% Sílica Fundida | 0,61 | 50,91 | 62,43 |
| 20% CCA LF | 0,60 | 55,65 | 65,94 |
| 20% CCA LF LA | 0,60 | 56,01 | 66,87 |
| 20% CCA GSM | 0,98 | 55,87 | 66,44 |
| 40% Sílica Cristalina | 0,50 | 38,30 | 48,20 |
| 40% Sílica Fundida | 0,50 | 37,04 | 45,83 |
| 40% CCA LF | 0,51 | 41,79 | 52,01 |
| 40% CCA LF LA | 0,79 | 42,16 | 51,92 |
| 40% CCA GSM | 0,91 | 41,36 | 51,82 |
| 60% Sílica Cristalina | | 25,33 | 32,44 |
| 60% Sílica Fundida | | 24,06 | 31,25 |
| 60% CCA LF | | 27,73 | 34,65 |
| 60% CCA LF LA | | 27,90 | 34,76 |
| 60% CCA GSM | | 28,48 | 36,29 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Observa-se que a temperatura inicial de degradação fica em torno de 370°C para todas as amostras. Entre 110 e 280°C verificou-se, para todas as amostras de 20 e 40% de adição, uma pequena perda de massa, que variou de 0,50 a 0,94%, possivelmente como consequência da eliminação de voláteis de menor massa molar ou alguma umidade incorporada. Acima de 400°C ocorreu a decomposição térmica das resinas epóxi e fenólica. Nesta temperatura foi verificada a maior perda de massa para todas as amostras, o que também pode ser evidenciado nas curvas DTG da Figura 46. Suave et al. (2009) descrevem que a perda de massa acima de 300°C está associada a própria decomposição da matriz epóxi.

Conforme exposto nas curvas, independentemente do percentual de adição e da carga utilizada, o material é estável até temperaturas próximas a 400°C. Isto mostra que a adição da carga não influenciou ou melhorou a estabilidade termoxidativa do material, que se decompõe na mesma temperatura, não estando relacionado ao percentual de adição.

Pode-se observar um perfil termogravimétrico bastante similar entre as amostras, exceto pela perda de massa total que vai diminuindo a medida que se aumenta o percentual de carga, já que esta é, em grande parte, inerte. A perda de massa total da amostra 0% Carga foi de 84,23% e foi diminuindo com o aumento da adição de carga, chegando a 31,25% para o tratamento com 60% Sílica Fundida. De qualquer forma, mesmo o tratamento 0% Carga apresentou resíduo final de 15,77%. Para averiguar porque este percentual foi tão alto, foi realizada análise do teor de Carbono Total deste resíduo, onde verificou-se que o resíduo apresentou mais de 70% de carbono. Este resultado vai ao encontro ao identificado por Kersting (2004), que analisando a resina epóxi GY 260 pura, encontrou resíduo final de 11,63%. Como as CCAs apresentam maior percentual de carbono, principalmente a CCA GSM, os termogramas dos compósitos elaborados com os diferentes percentuais de cinza, apresentam maior perda de massa total comparados aos de sílica.

Prabunathan, Sethuraman e Alagar (2014) e também Kanimozhi et al. (2014), analisando compósitos epóxi/CCA (porém em percentuais menores de adição, até 5%), encontraram comportamento de degradação bastante semelhante, também em apenas um estágio e acima de 300°C. Os autores esclarecem que isto indica a ausência de voláteis, água ou solventes. Além disso, os autores também encontraram percentual de perda de massa total maior que o percentual de carga das amostras e explicam que isto pode ocorrer em função da natureza iônica parcial e alta energia da ligação Si–O–Si da sílica, provocando atraso da degradação térmica.

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas para verificar a morfologia superficial dos compósitos e dispersão da carga na matriz polimérica. Esta análise também foi realizada para a superfície de fratura do ensaio de tração, que está apresentada no item 4.4.6.2, subsequente ao ensaio mecânico de resistência à tração. A análise foi realizada na superfície do interior dos compósitos que foi polida, para melhor mostrar a distribuição das cargas na matriz, e estão apresentadas nas Figuras 47 a 61.

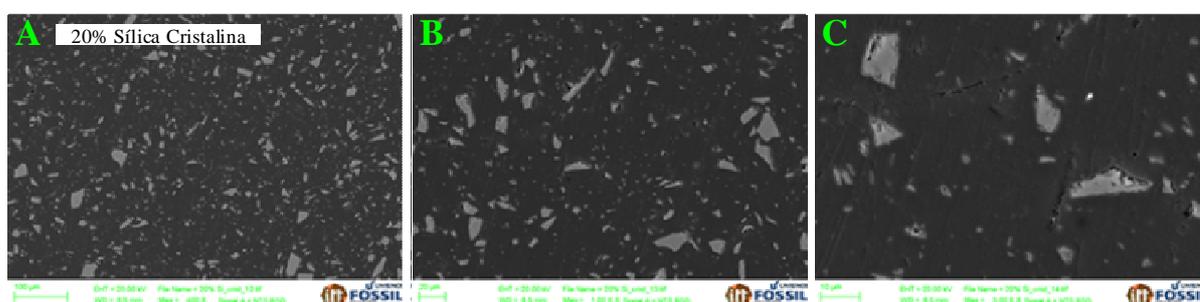


Figura 47 – MEV 20% Sílica Cristalina (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

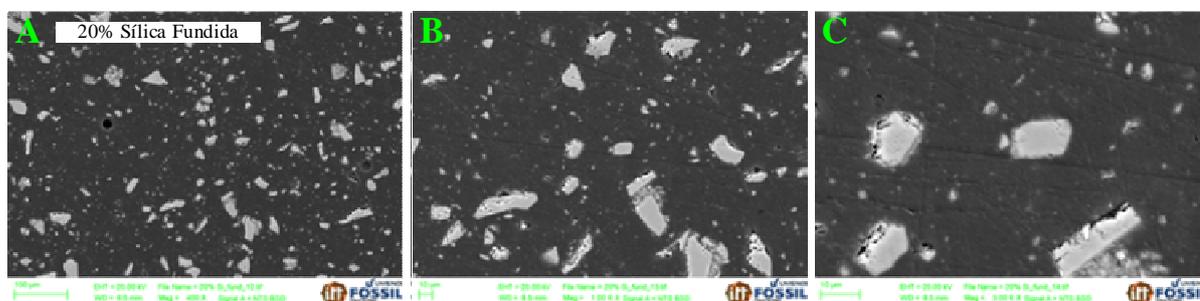


Figura 48 – MEV 20% Sílica Fundida (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

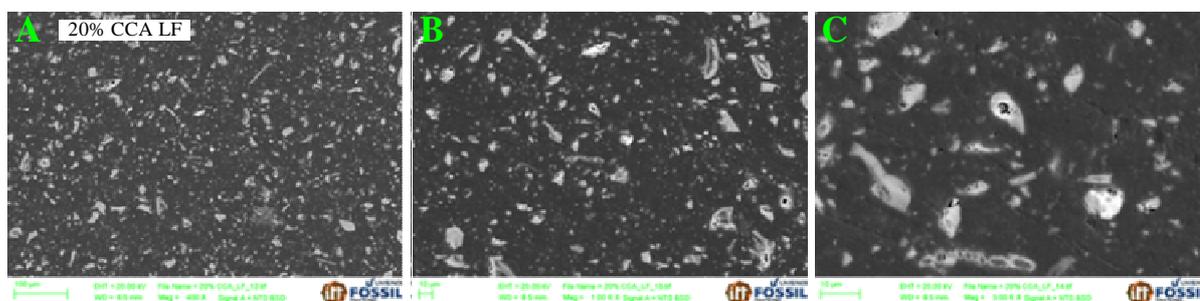


Figura 49 – MEV 20% CCA LF (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

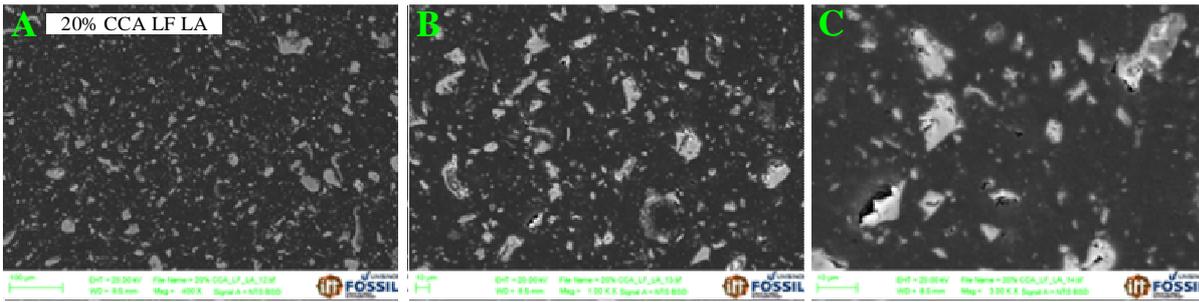


Figura 50 – MEV 20% CCA LF LA (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

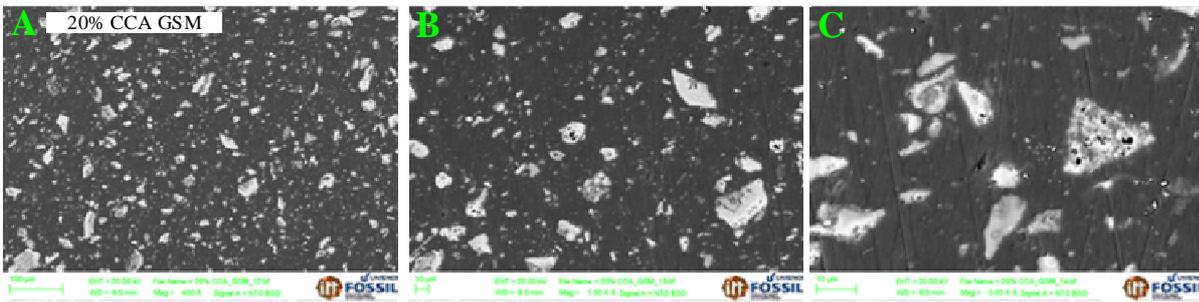


Figura 51 – MEV 20% CCA GSM (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

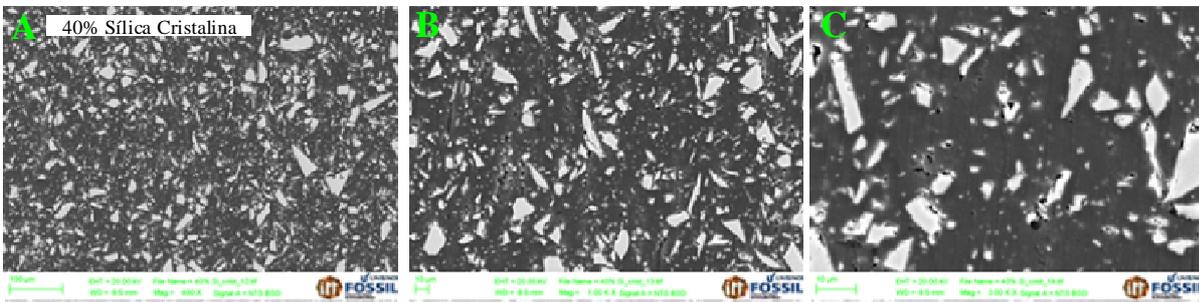


Figura 52 – MEV 40% Sílica Cristalina (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

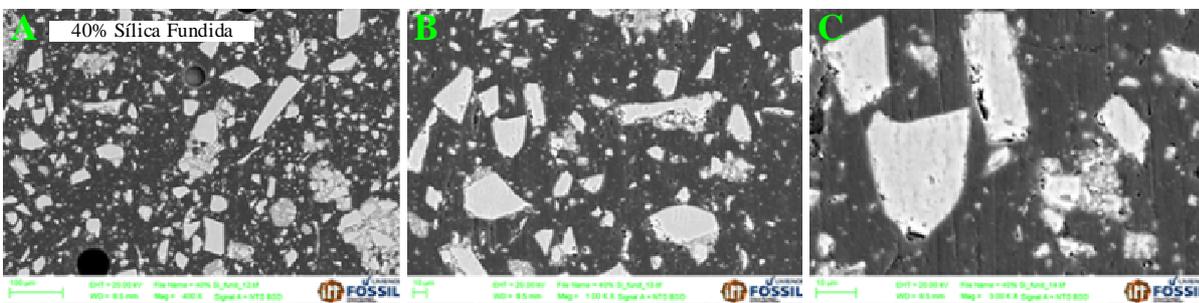


Figura 53 – MEV 40% Sílica Fundida (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

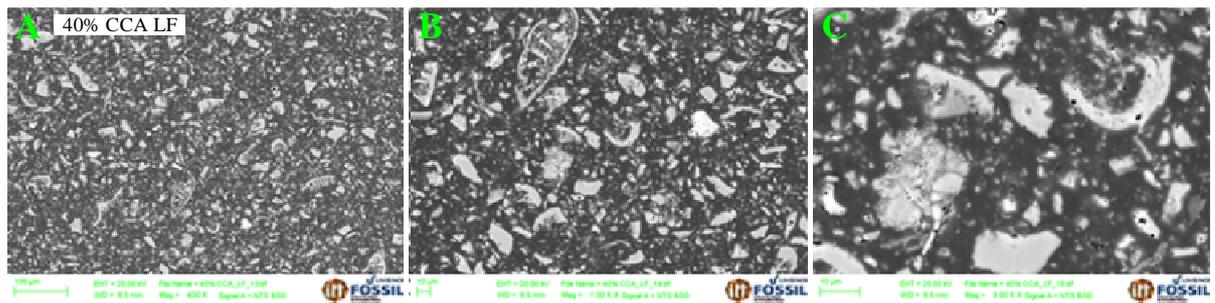


Figura 54 – MEV 40% CCA LF (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).



Figura 55 – MEV 40% CCA LF LA (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).



Figura 56 – MEV 40% CCA GSM (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

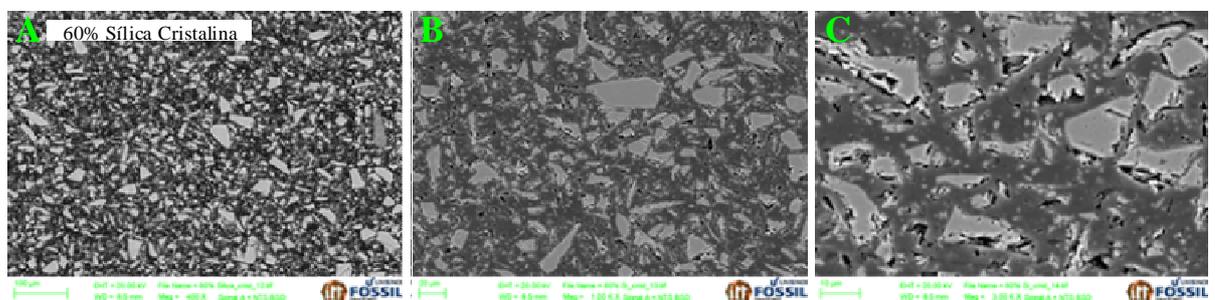


Figura 57 – MEV 60% Sílica Cristalina (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

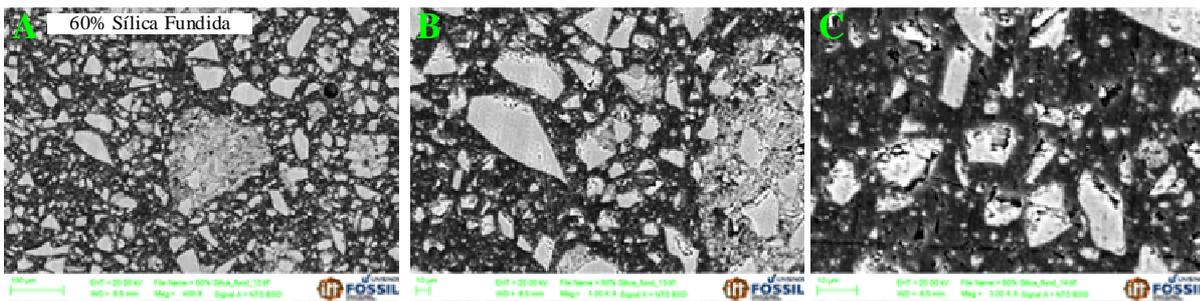


Figura 58 – MEV 60% Sílica Fundida (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

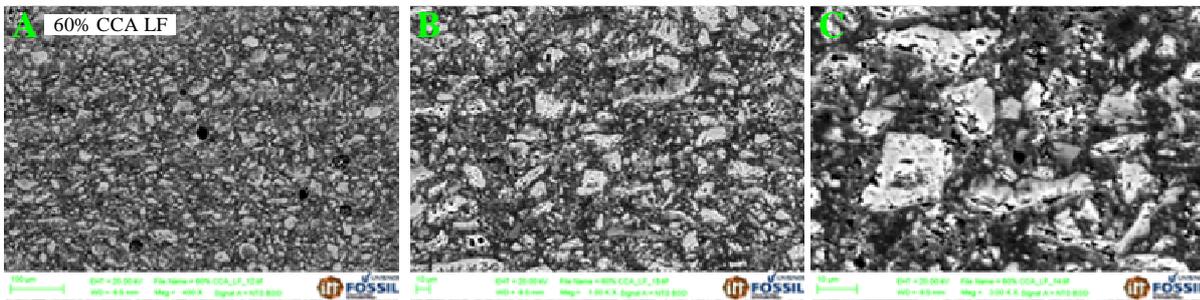


Figura 59 – MEV 60% CCA LF (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

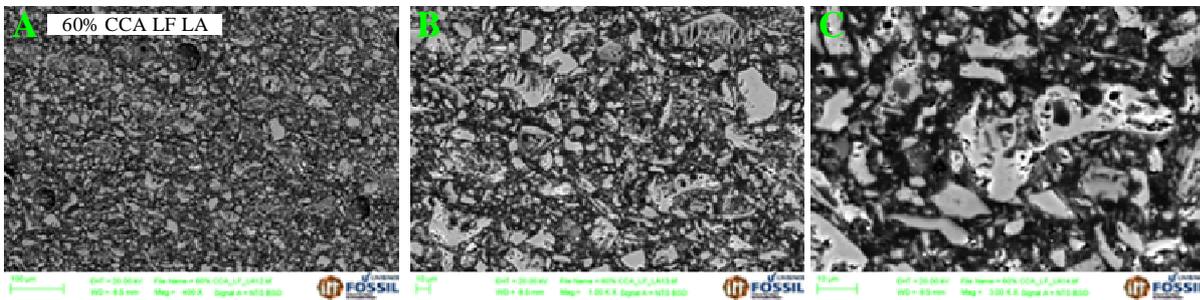


Figura 60 – MEV 60% CCA LF LA (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

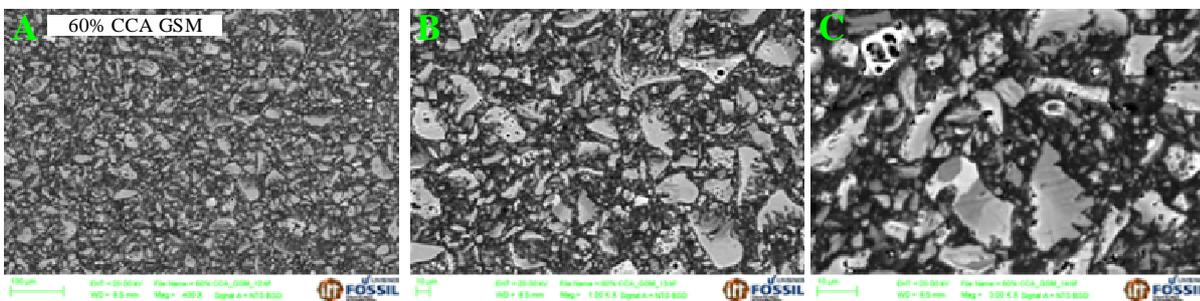


Figura 61 – MEV 60% CCA GSM (A - 400x; B - 1000x; C - 3000x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

As imagens obtidas por MEV dos compósitos polidos confirmam que houve uma boa dispersão e distribuição de todas as cargas na matriz polimérica. Com exceção da Sílica Fundida, que apesar de ter se mostrado bem distribuída na matriz, ficou mal dispersa, apresentando aglomerados, o que pode ser notado claramente nas Figuras 48, 53 e 58. A Figura 62 mostra uma diferenciação entre distribuição e dispersão, para melhor entendimento.

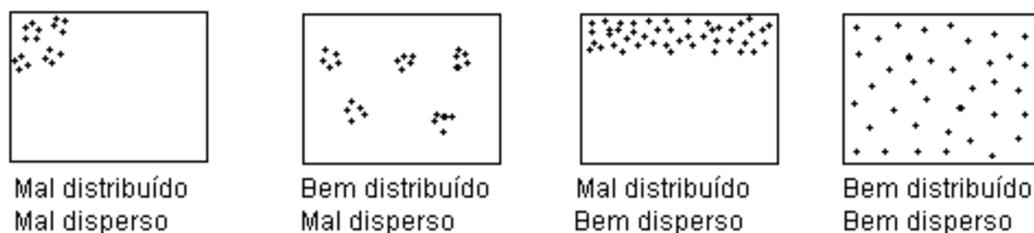


Figura 62 – Diferenciação entre distribuição e dispersão.

Fonte: Rabello (2000).

Wypych (2000) contextualiza que a aglomeração ocorre quando duas ou mais partículas se juntam para formar uma maior. Pode ocorrer em função do tamanho de partícula, partículas muito pequenas tendem a aglomerar-se, por problemas operacionais de mistura ou ainda pelo processo de manufatura da carga, tempo de armazenamento e absorção de umidade pela mesma. A aglomeração afeta negativamente a estabilidade da dispersão das cargas e pode prejudicar as propriedades mecânicas. Os fatores que afetam a distribuição de partículas na matriz são as propriedades da carga, mas predominantemente a combinação de propriedades da carga e da matriz. Dessa forma, pode-se inferir que houve uma incompatibilidade entre a Sílica Fundida e a matriz epóxi, mas não influenciou significativamente na maioria das propriedades avaliadas neste trabalho.

A interface de adesão entre as partículas da carga e a matriz parece melhor para os compósitos de cinza. Nas micrografias da Sílica Cristalina e da Sílica Fundida, Figuras 47, 48, 52, 53, 57 e 58, pode-se ver nitidamente, principalmente na ampliação de 3000x, que aparecem alguns vazios na interface de contato entre a sílica e a matriz. Este fato leva a crer que a CCA interagiu de forma mais adequada devido a uma melhor compatibilidade com a matriz, talvez por ter maior quantidade de carbono, por ser mais apolar, ou em função da maior área superficial, já que esta propriedade está diretamente relacionada com a quantidade de grupos silanol em sua superfície. No entanto, conforme pode ser notado, também nas maiores ampliações, 3000x, das micrografias dos compósitos de CCA, Figuras 49, 50, 51, 54,

55, 56, 59, 60 e 61, mesmo apresentando melhor interface de contato, sem a presença de vazios, podem-se ver depressões consideráveis relativas à porosidade das CCAs. Kaewsakul (2013) explica que o tamanho dos poros pode impedir as moléculas do polímero de entrar devido ao impedimento estérico de cadeias longas, impedindo assim o fechamento dos poros.

Wypych (2000) explica justamente que vazios em compósitos podem ocorrer em torno das partículas da carga, por molhagem incompleta, relacionados a bolhas de ar ou a porosidade, tipicamente encontrados em compósitos produzidos por moldagem. A presença destes espaços vazios reduz o desempenho mecânico do compósito, porém, na prática, o volume de vazios em produção normal está dentro de 5% do volume total do compósito.

Em geral, sílicas tratadas por agentes de acoplamento, resultam em uma melhor aderência na interface entre a matriz e a sílica. Porém, a interação pobre obtida na interface sílica x matriz para as amostras de sílica (vista na ampliação de 3000x das micrografias dos compósitos de sílica) pode ter ocorrido devido a não eficiência do tratamento com o agente de acoplamento. A química do silano é bastante complexa e não foram realizados testes que confirmassem a eficácia do tratamento realizado.

4.4.6 Ensaios Mecânicos

Os valores das propriedades mecânicas servem como base de comparação de desempenho dos compósitos poliméricos obtidos, assim como são muito importantes em termos de aplicações e comercialização do produto. Os resultados dos ensaios mecânicos realizados encontram-se nos itens subsequentes e representam as médias obtidas a partir da fratura de 5 corpos de prova para cada tratamento.

4.4.6.1 Resistência à Tração

O ensaio de resistência à tração é um dos principais ensaios para avaliação de propriedades mecânicas de materiais compósitos. As propriedades mecânicas sob tração foram avaliadas para determinar o comportamento das amostras, e realizar uma comparação entre elas. O módulo de elasticidade, ou módulo de Young, do material é a razão entre a tensão e a deformação, e pode ser utilizado para prever o alongamento das amostras. A resistência à tração na ruptura do material é a tensão no momento da ruptura, pode ser considerada como a quantidade de energia que o material pode absorver antes de romper. A

Figura 63 mostra os resultados obtidos para análise de resistência à tração e a Figura 64 os módulos de elasticidade obtidos.

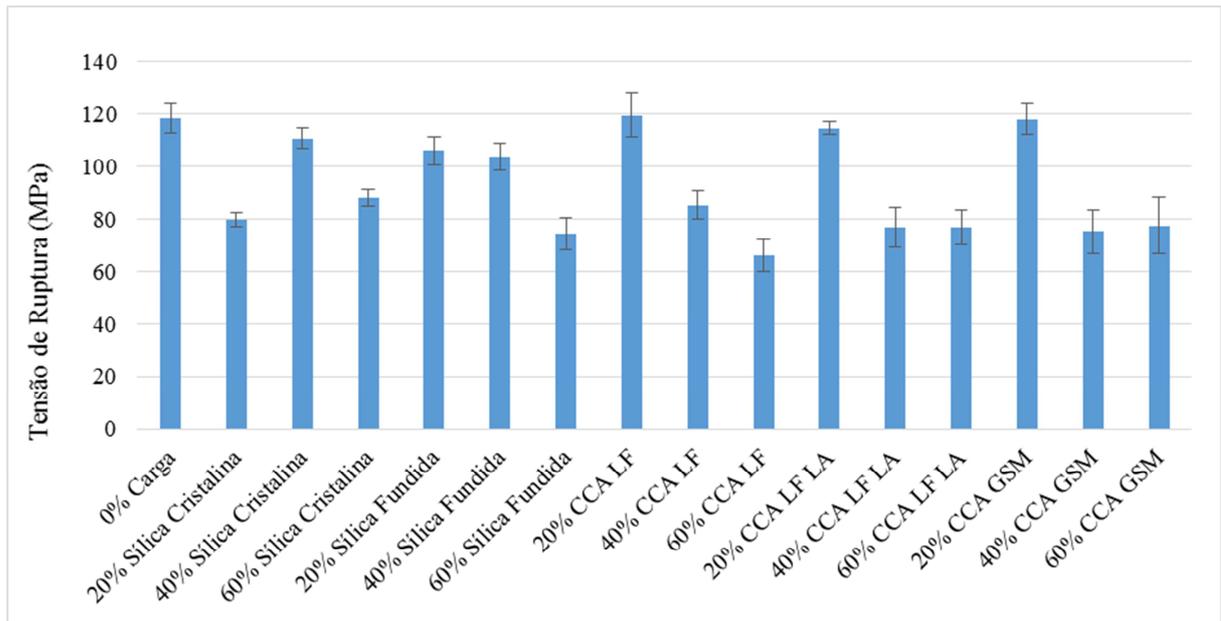


Figura 63 – Resistência à tração dos compósitos (MPa).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

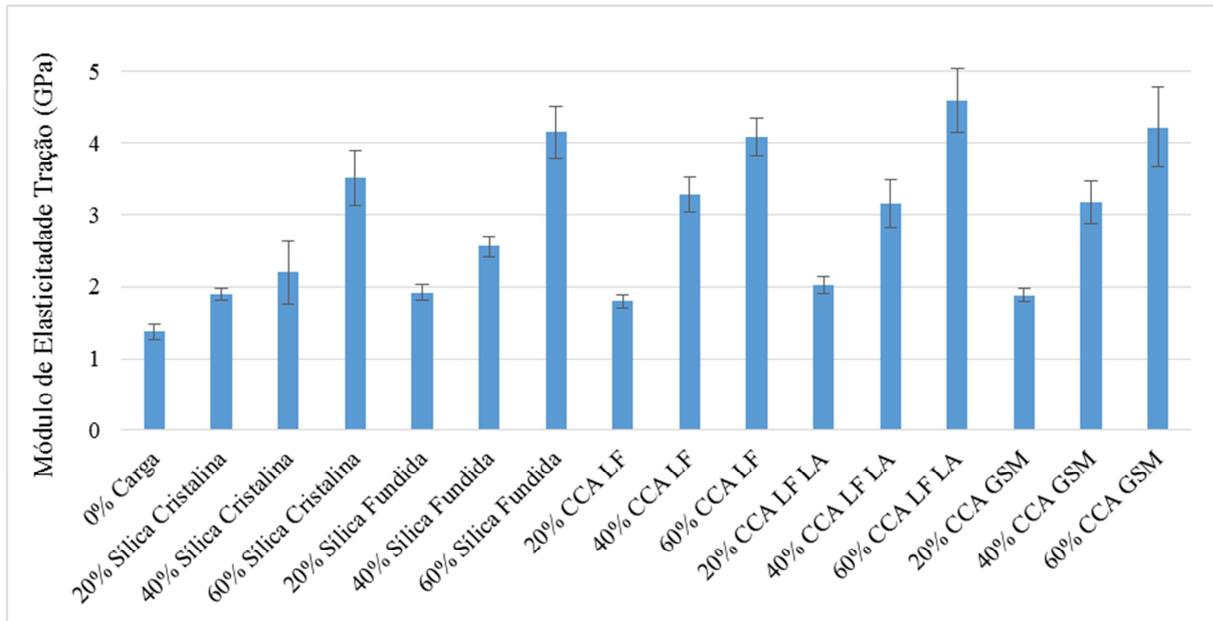


Figura 64 – Módulo de elasticidade dos compósitos em tração (GPa).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Fica evidente ao analisar os resultados que houve um aumento do módulo de elasticidade e uma redução da resistência à tração com o aumento do teor das cargas. Suwanprateeb e Hatthapanit (2002) explicam que adição de cargas rígidas em matrizes poliméricas, normalmente resultam em uma diminuição no alongamento de ruptura. Essa tendência pode ser notada avaliando-se os gráficos. Pode-se notar, entretanto, que os compósitos de Sílica Cristalina foram os únicos que não apresentaram este comportamento de redução da resistência à tração com o aumento do teor de carga, já que o tratamento 20% Sílica Cristalina apresentou valor menor, comparado aos percentuais de 40 e 60%. Isto pode ter ocorrido devido a uma diferença operacional, pois este ensaio foi realizado após o ajuste de operação do equipamento. E não foi possível repetir este ensaio por falta de corpos de prova.

As Figuras 65 e 66 mostram um gráfico de pontos relacionando as diferentes cargas testadas, nos seus distintos percentuais de adição, e contribuem para uma melhor visualização dos efeitos do aumento do teor de carga sobre as propriedades.

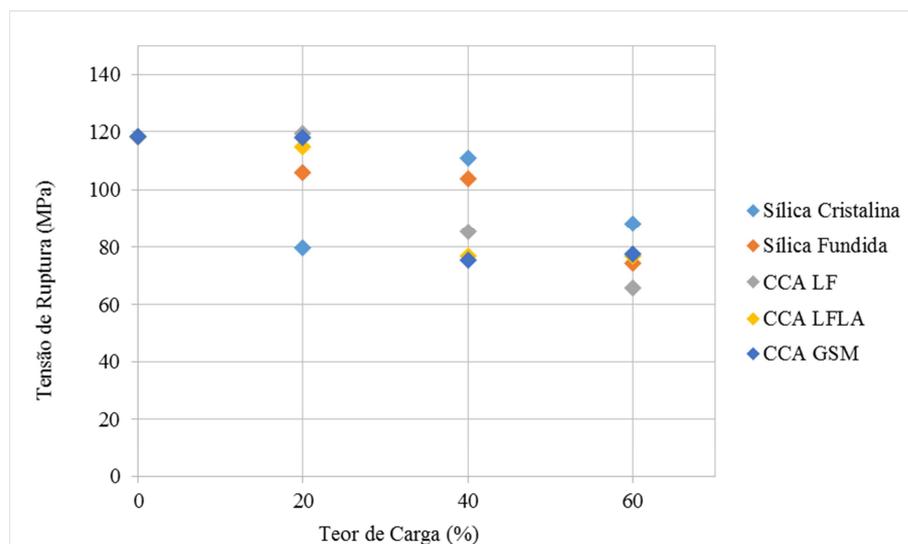


Figura 65 – Efeito do aumento do teor de carga na tensão de ruptura dos compósitos.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

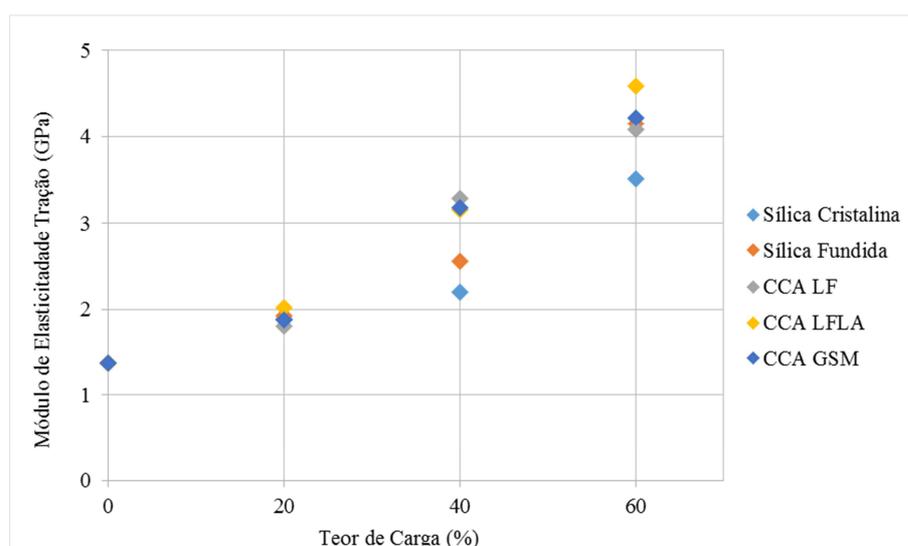


Figura 66 – Efeito do aumento do teor de carga no módulo de elasticidade sob tração dos compósitos.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

As propriedades mecânicas dos compósitos são afetadas por numerosos fatores, em particular, a homogeneidade, dispersão e distribuição da carga no interior da matriz, a compatibilidade carga-matriz e características da carga, como o tamanho e distribuição de tamanho das partículas (KHALIL, 2008). O item 4.4.5, que expõe as análises de MEV, mostra que todas as amostras obtiveram homogeneidade da carga no interior da matriz, bem distribuídas e dispersas. No entanto, a interface de contato entre a matriz polimérica e a carga foi melhor para os compósitos de CCA, notando-se estas melhor aderidas a matriz. Este fato

leva a pressupor que as propriedades mecânicas poderiam ser melhores para as adições de CCA. Pode-se notar que, para os percentuais de 20% de adição, tanto a resistência à tração, quanto o módulo de elasticidade ficaram muito semelhantes para as diferentes cargas, mas os tratamentos contendo cinza apresentaram, de fato, maior resistência à tração. Já para 40% de adição, a resistência à tração cai comparando-se as cinzas com as sílicas e o módulo de elasticidade aumenta, o que também se observa para 60%. Este fato pode ser explicado em função da morfologia das cinzas, que por apresentar estrutura porosa, é mais fraca comparada a estrutura sólida das sílicas, não permitindo ainda a entrada das moléculas do polímero. Assim, quanto maior o teor de carga, maior é a possibilidade de rompimento em locais fracos presentes e o surgimento de falhas.

4.4.6.2 Avaliação da Fratura do Ensaio de Resistência à Tração

As Figuras 67, 68 e 69 apresentam as superfícies de fratura do ensaio de resistência à tração.

As superfícies de fratura das amostras evidenciam que o aumento do teor de sílica e CCA, não causou mudanças óbvias nas micrografias. Pode-se ver, no entanto, que os compósitos com os diferentes percentuais de adição e diferentes cargas mostram uma fratura mais frágil, sem deformação plástica aparente, comparados ao compósito 0% Carga, que mostra uma fratura mais dúctil. Em geral, quanto mais frágil é a fratura, mais uniforme ela é, já que quanto mais o material se deforma, melhor podem-se notar as linhas de deformação. No tratamento 0% Carga é possível notar essas linhas, assim como para o 20% Sílica Cristalina e 20% CCA LF. A partir de 40% de adição não se nota mais este comportamento.

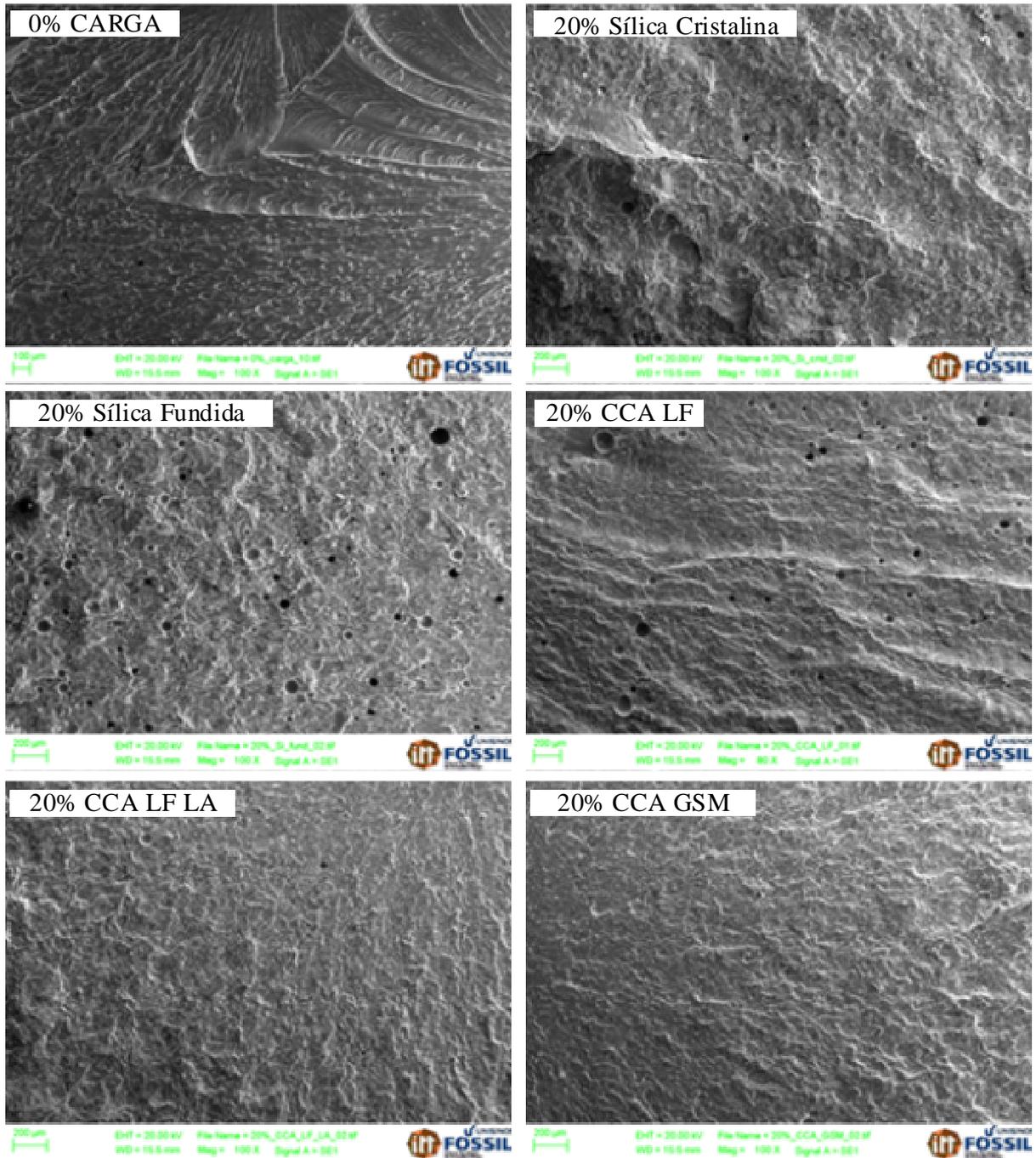


Figura 67 – MEV da fratura de tração dos compósitos 0% Carga e 20% (aumento original de 100x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

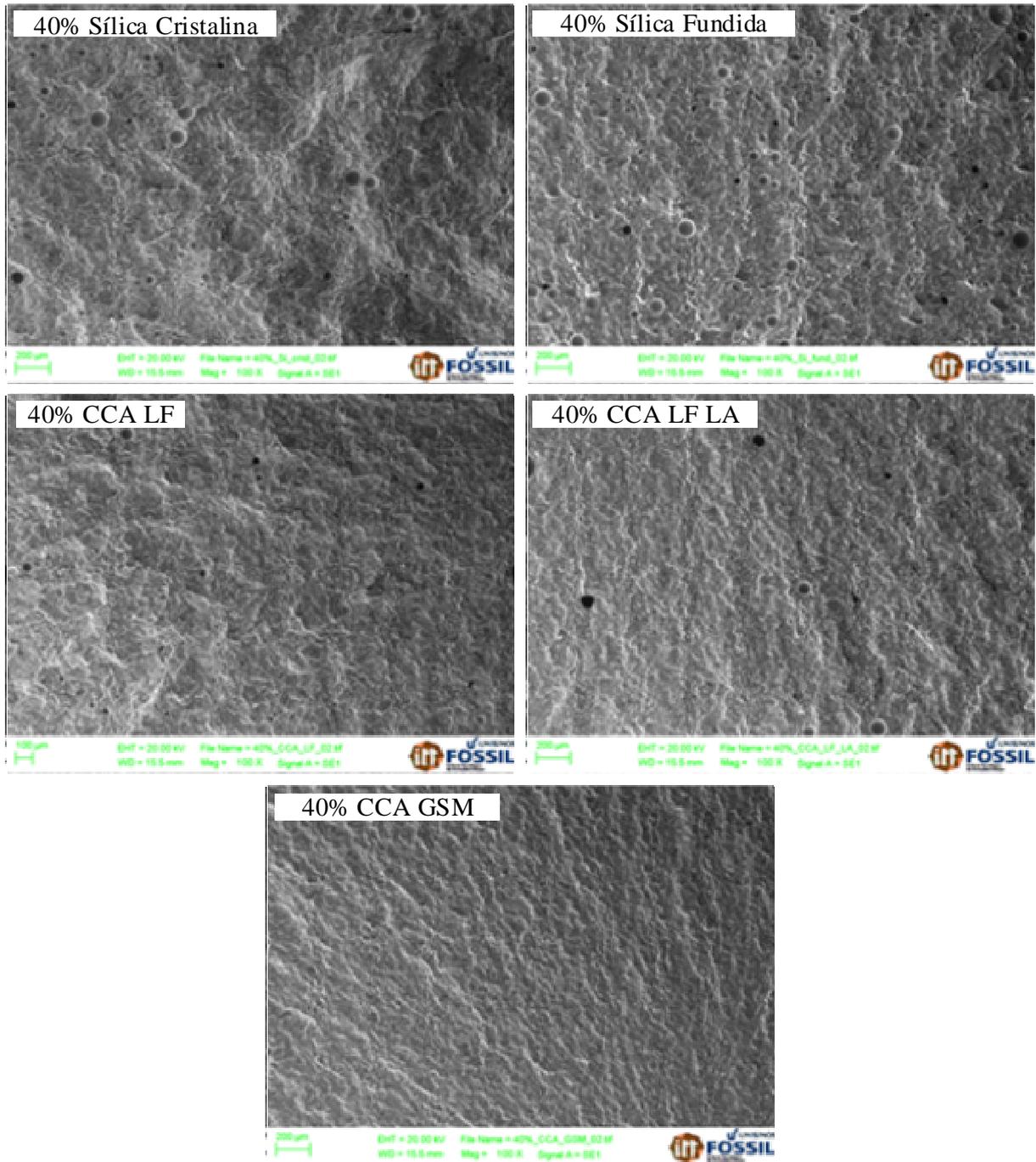


Figura 68 – MEV da fratura de tração dos compósitos 40% (aumento original de 100x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

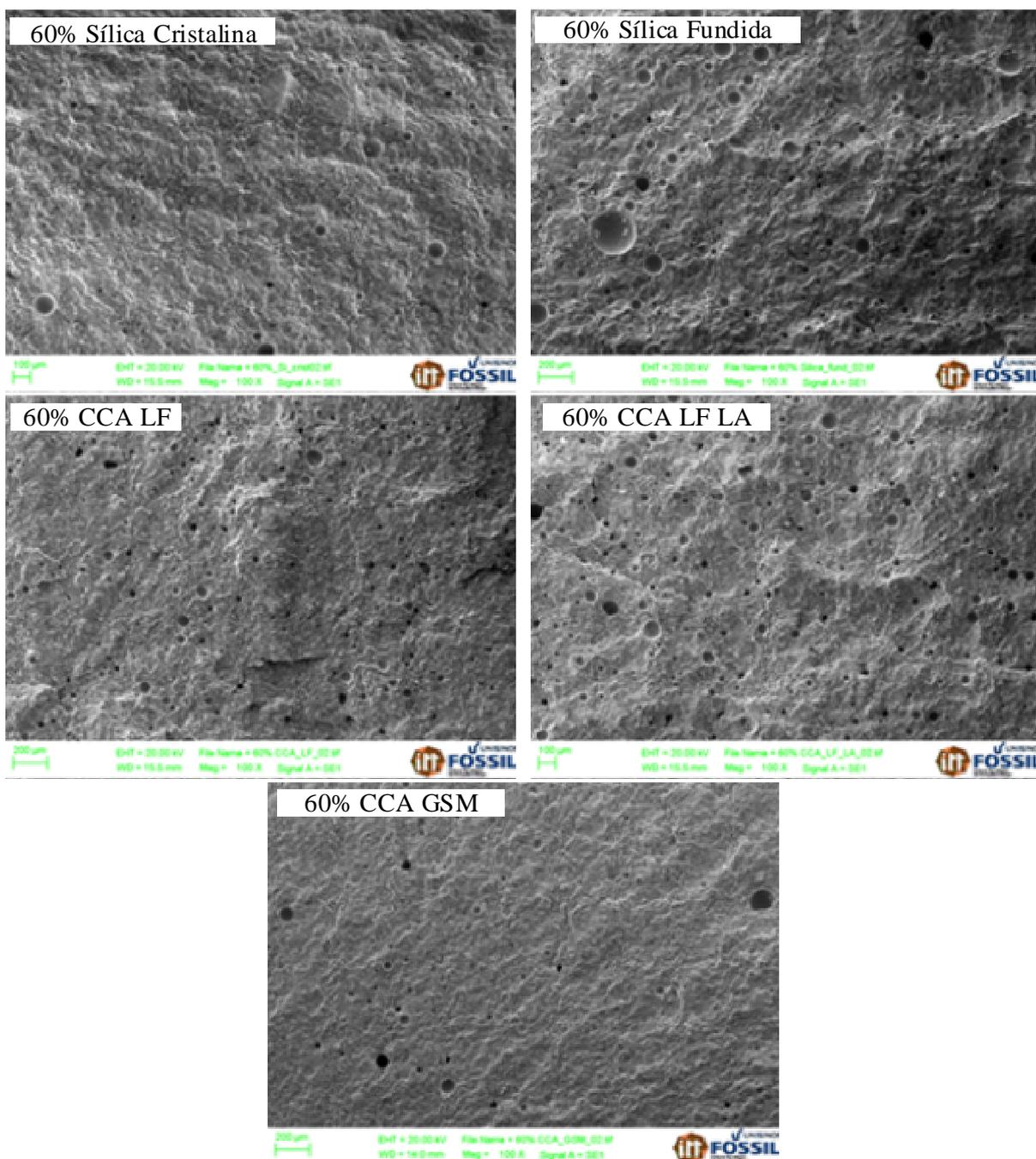


Figura 69 – MEV da fratura de tração dos compósitos de 60% (aumento original de 100x).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

É possível observar através das imagens de fratura que, principalmente os compósitos de Sílica Fundida, apresentaram muitas bolhas em sua superfície. Além destes, praticamente todos os compósitos de 60% de adição, das diferentes cargas, também mostraram muitas bolhas. Este fato se deve, principalmente, ao processo de moldagem, já que para todas as cargas as misturas de 60% apresentaram-se muito viscosas, principalmente para

as cinzas, em que as misturas ficaram praticamente na forma de pastas. Portanto, a maior viscosidade impediu que as bolhas saíssem durante o processo de cura, como ocorreu nos outros percentuais. A Sílica Fundida, diferentemente das outras cargas, apresentou dificuldade de incorporação na matriz polimérica, sendo necessária uma agitação mais vigorosa no processo de preparação, este fato pode ter causado o maior número de bolhas. De qualquer forma, é possível entender que o processo de moldagem não foi totalmente adequado às características do material, podendo assim ter influenciado as propriedades mecânicas. É importante ressaltar ainda, que nota-se claramente um menor número de bolhas e poros para as amostras de CCA GSM, possivelmente por esta ter apresentado maior facilidade de incorporação na matriz epóxi.

É necessário salientar, que a análise das fraturas é um estudo complexo, portanto no presente trabalho buscou-se avaliar as microestruturas obtidas no MEV no sentido de se visualizar apenas o tipo de fratura e a existência ou não de descontinuidades (bolhas, trincas e porosidades, por exemplo).

4.4.6.3 Resistência à Flexão

O ensaio de resistência à flexão é frequentemente mais utilizado para materiais frágeis do que o ensaio de tração. Callister e Rethwisch (2010) esclarecem que isso ocorre principalmente porque é mais complexo preparar amostras com a geometria específica para o ensaio de tração, porque a fixação de materiais frágeis é difícil, já que facilmente sofrem fratura e, ainda, em razão dos materiais frágeis falharem com apenas cerca de 0,1% de tensão aplicada, o que exige que os corpos de prova sejam perfeitamente alinhados para evitar a presença de tensões. Portanto, o ensaio de flexão se mostra mais adequado nestes casos. Dessa forma, as propriedades mecânicas sob flexão foram avaliadas para confirmar o comportamento mecânico encontrado no ensaio de tração e comparar o desempenho dos compósitos analisados. A Figura 70 mostra os resultados para a tensão máxima em flexão, em MPa, enquanto a Figura 71 mostra os módulos de elasticidade obtidos para o ensaio de flexão, em GPa.

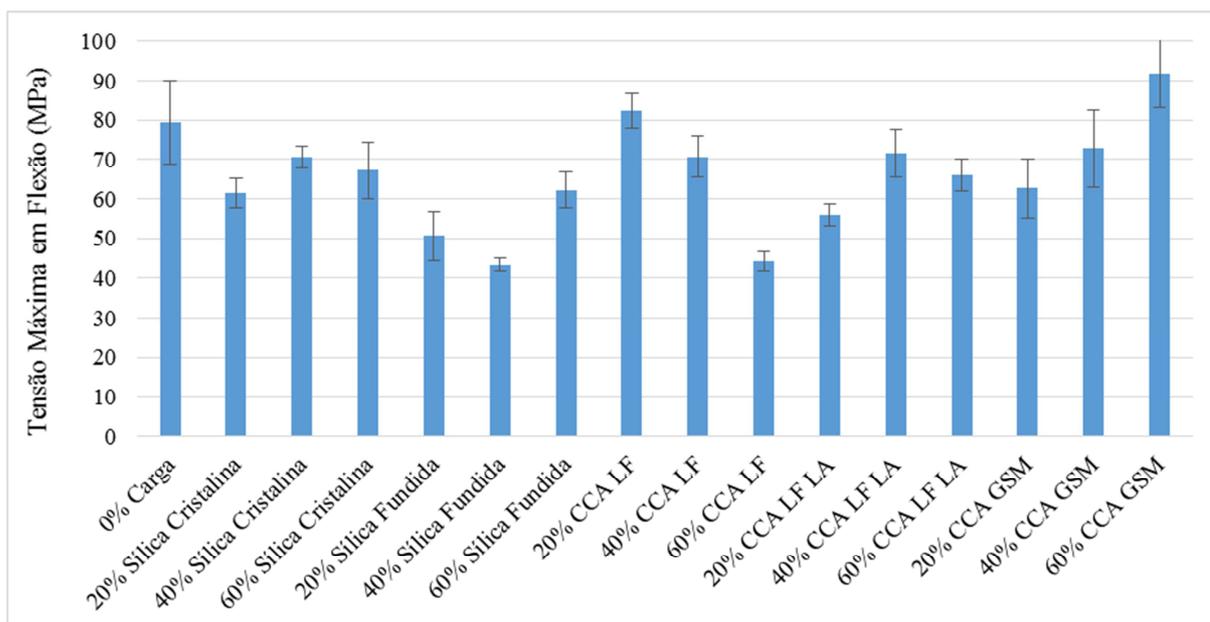


Figura 70 – Tensão máxima em flexão dos compósitos (MPa).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

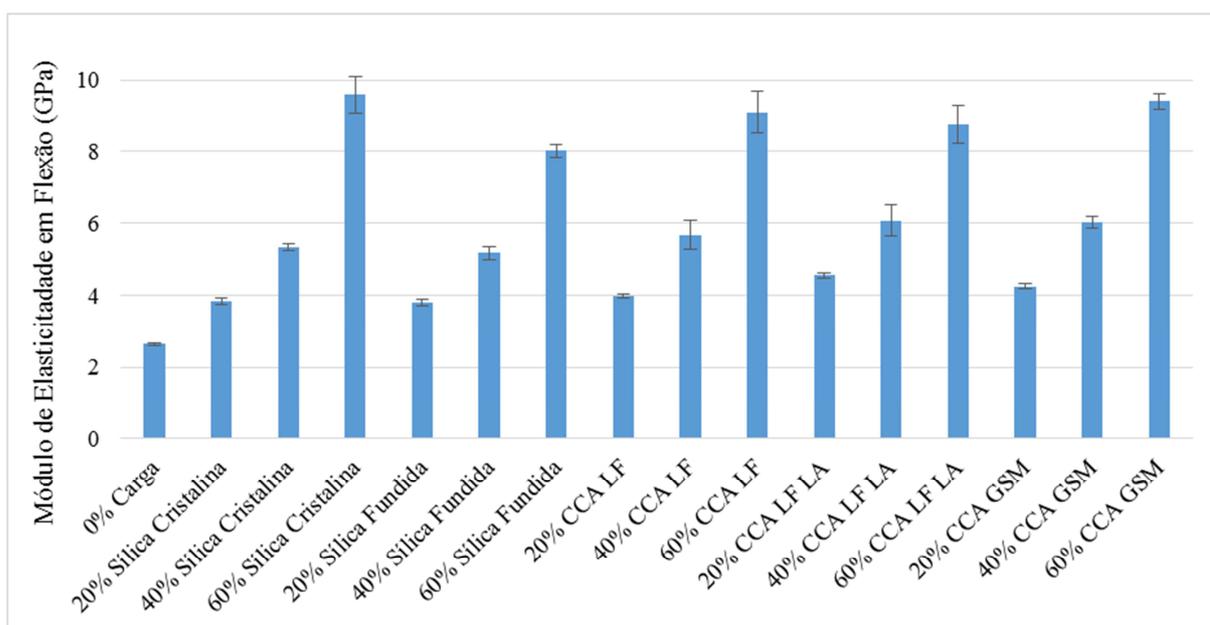


Figura 71 – Módulo de elasticidade dos compósitos em flexão (GPa).

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Ao analisar a Figura 71 pode-se ver que, assim como na resistência à tração, houve um aumento do módulo de elasticidade com o aumento do percentual de carga para todas as cargas analisadas. No entanto, a resistência à flexão não mostra nenhuma melhoria significativa e não é possível ver uma tendência ou padrão de redução ou aumento da tensão

máxima de flexão com o aumento do teor das cargas. Ao analisar a Figura 72, que relaciona as diferentes cargas, percentuais de adição e suas tensões máximas de flexão, fica evidente que não existe uma tendência óbvia de redução ou aumento da resistência com o aumento da carga. Analisando estes gráficos, pode-se perceber que houve uma considerável variabilidade nos resultados, dificultando a análise de um comportamento e comparação das cargas entre si. É preciso ponderar que as propriedades mecânicas dos polímeros variam consideravelmente com as condições de preparação dos corpos de prova. Sendo assim, deve-se observar, que neste trabalho, foram utilizadas técnicas laboratoriais de preparação e que vários tratamentos, em especial os de 60% de adição, apresentaram bolhas, conforme evidenciaram as imagens de MEV.

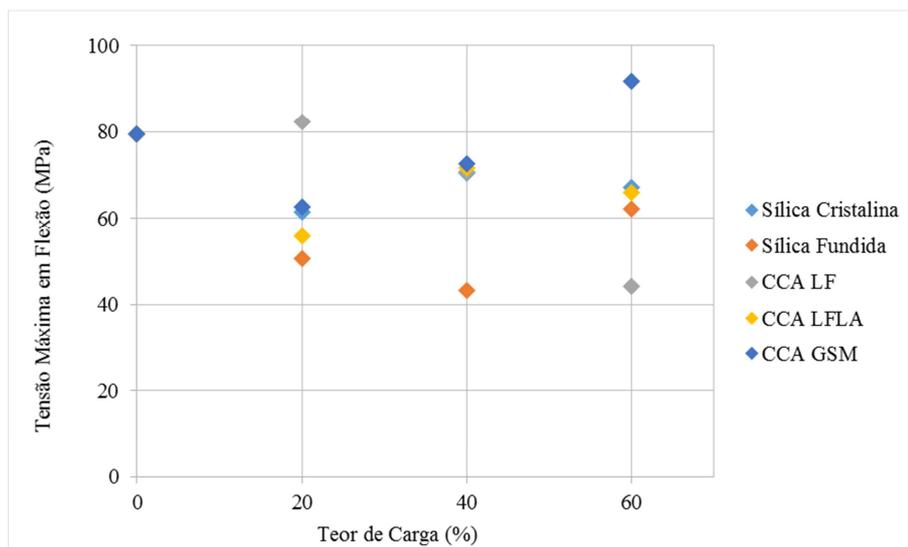


Figura 72 – Efeito do aumento do teor de carga na tensão máxima de flexão dos compósitos.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Pode-se ver que para o teor de 20% de adição a maior tensão foi obtida para o compósito de CCA LF, seguido pela CCA GSM, Sílica Cristalina, CCA LF LA e Sílica Fundida. Já para o percentual de 40%, com exceção da Sílica Fundida, todas as amostras apresentaram valores de tensão semelhantes e para 60% a CCA GSM que obteve maior tensão.

Callister e Rethwisch (2010) contextualizam que no ensaio de resistência à flexão, no local de aplicação da carga, a superfície superior da amostra é colocada num estado de compressão, enquanto que a superfície inferior está em tração. Normalmente a resistências à

tração é menor comparada à resistência à compressão, e assim a fratura ocorre na face de tração, e por isso, muitas vezes os resultados são comparáveis aos de resistência à tração (CALLISTER; RETHWISCH, 2010). No entanto, para os compósitos analisados neste trabalho, principalmente para os percentuais de 20 e 40%, os resultados de tensão de ruptura sob tração ficaram bem mais elevados comparados às tensões máximas de flexão.

A Figura 73 mostra para todas as cargas e percentuais de adição o módulo de elasticidade e evidencia o aumento do módulo com o aumento do teor de carga.

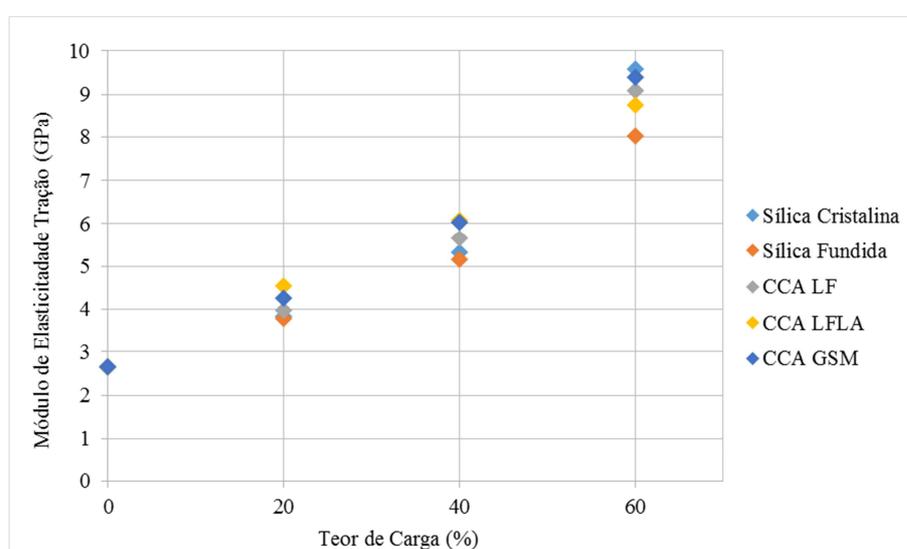


Figura 73 – Efeito do aumento do teor de carga no módulo de elasticidade sob flexão dos compósitos.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

Analisando a Figura 73, fica claro o aumento do módulo com o aumento do teor de carga para todas as cargas pesquisadas. Pode-se ver que para todos os percentuais de adição, a Sílica Fundida apresentou o menor módulo, isto pode ter ocorrido em função da má dispersão encontrada nas análises de MEV para os compósitos de Sílica Fundida. Para as demais cargas, o módulo de elasticidade ficou muito próximo.

Não foi analisada a fratura dos corpos de prova flexionados, assim não é possível verificar se as falhas ocorreram em função de bolhas presentes na matriz, porosidade das cargas ou tensões no interior dos corpos de prova. Eventualmente, a presença de bolhas nos compósitos ou a porosidade da CCA, podem ter influenciado mais o ensaio de resistência à flexão do que o ensaio de resistência à tração e por isso foi possível observar uma tendência

de redução da resistência à tração com o aumento do teor de carga que não foi observada nos resultados de tensão máxima em flexão dos compósitos.

4.4.7 Absorção de Água

Os resultados do ensaio de absorção de água podem ser vistos na Figura 74.

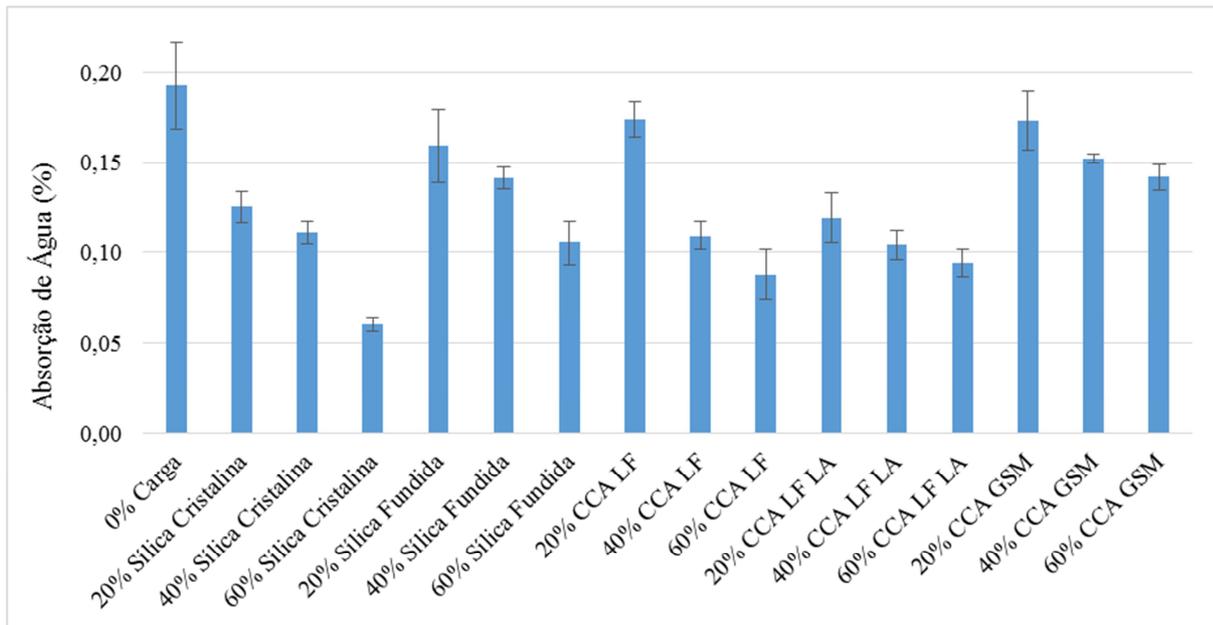


Figura 74 – Absorção de água dos compósitos.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

A Figura 74 mostra uma redução na absorção de água dos compósitos com o aumento do teor de carga para todos os tratamentos. A Figura 75 relaciona as cargas, seus diferentes percentuais e a absorção de água.

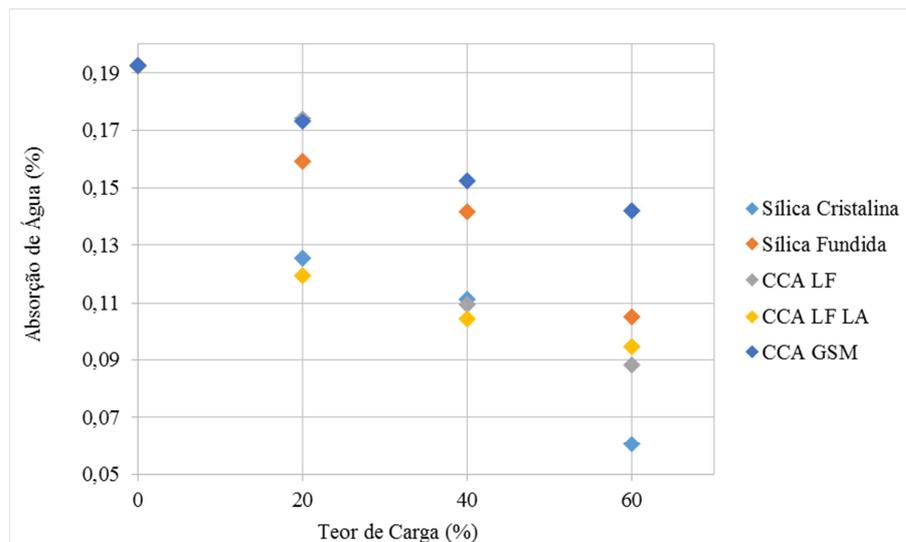


Figura 75 – Efeito do aumento do teor de carga na absorção de água dos compósitos.

No gráfico da Figura 75 é possível ver nitidamente uma tendência de redução da absorção de água com o aumento do percentual de carga. Apesar de estudar teores menores de adição, 0,5, 1 e 1,5%, Kanimozhi et al. (2014) também constataram uma tendência de diminuição do percentual de absorção de água com o aumento do percentual de carga. Os pesquisadores explicam que isto pode ocorrer devido à natureza hidrofóbica inerente das ligações cruzadas formadas com a presença de sílica durante a reação de cura do epóxi. Os autores ainda salientam que uma baixa absorção de água é uma propriedade muito importante para aplicações que exigem isolamento elétrico.

Pode-se observar que os percentuais de absorção de água ficaram bastante próximos para as cargas testadas, principalmente para a Sílica Cristalina, CCA LF e CCA LF LA. Sendo que a Sílica Cristalina apresentou o menor valor para o percentual de 60% de adição, seguida pela CCA LF, CCA LF LA, Sílica Fundida e CCA GSM. É possível inferir que a maior área superficial apresentada pelas CCA LF e CCA LF LA comparadas às Sílicas, de 12,03 e 17,67m²/g, respectivamente, não trouxe influência na absorção de água, já que os resultados estão muito similares com os obtidos para os compósitos de Sílica Cristalina, que apresenta área superficial de apenas 1,09m²/g. Já a área superficial da CCA GSM, de 47,61m²/g, aparentemente pode ter provocado uma maior absorção de água nos compósitos, já que os resultados foram mais elevados para todos os percentuais de adição desta CCA.

Geralmente, a absorção de água em um compósito pode ocorrer através de quatro locais principais, matriz de polímero, carga, interface entre matriz e carga e a áreas defeituosas. Considerando a superfície porosa das CCAs, poderia se inferir que um maior

percentual de absorção seria encontrado para estas, mas observando que a interface de contato entre a carga e a matriz polimérica, foi observada nos ensaios de MEV sendo pior para as Sílicas, poderia se supor que estas absorveriam maior quantidade de umidade. Dessa forma, pode-se inferir que estas propriedades tenham se equilibrado, gerando percentuais de absorção muito próximos, ou ainda que o polímero revestiu a carga e por isso menor teor de absorção com o aumento do teor de adição.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos e avaliados compósitos de cinza de casca de arroz em matriz epóxi e comparados com compósitos contendo duas sílicas comerciais como carga. Posteriormente a revisão da literatura exposta, apresentação e discussão dos resultados obtidos no beneficiamento e caracterização das cargas, CCAs e sílicas, seguida da avaliação das propriedades dos compósitos obtidos usando estas cargas, foi possível fazer algumas considerações sobre o desenvolvimento e aplicação da cinza de casca de arroz em compósitos de matriz epóxi, em comparação com sílicas comerciais de alta pureza disponíveis no mercado. Além disso, foram também elaboradas sugestões de trabalhos futuros a serem desenvolvidos em complementação à esta pesquisa.

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Quanto ao beneficiamento das CCAs pelo processo de lixiviação ácida, pode-se verificar que o ataque ácido realizado mostrou-se efetivo na redução ou eliminação de Fe_2O_3 , K_2O , CaO , Cl e P_2O_5 para todos os ácidos e concentrações testadas. Sendo que os ácidos clorídrico e sulfúrico mostraram-se mais efetivos comparados ao ácido acético e, as diferentes concentrações analisadas não afetaram de forma significativa a eficiência de remoção.

Com relação a caracterização das CCAs, obtidas em diferentes processos de combustão, e as sílicas comerciais, várias das propriedades analisadas neste trabalho foram semelhantes e, dessa forma, indicam a existência de viabilidade de substituição da sílica comercial por CCA para diversos tipos de materiais poliméricos. No entanto, as sílicas mostraram maior pureza e menor área superficial, comparadas às CCAs, o que pode limitar seu uso, dependendo da aplicação.

Quanto à produção dos compósitos epóxi/CCA e epóxi/sílica, estes foram produzidos com sucesso, porém em escala laboratorial e o processo de moldagem utilizado mostrou dificuldade de remoção de bolhas, principalmente para as misturas mais viscosas. Isto pode ter influenciado as propriedades mecânicas obtidas para os teores de 60%, em especial de CCA, que se apresentaram mais viscosas.

As análises de FTIR mostram grande similaridade, tanto para as cargas, quanto para os compósitos obtidos nos diferentes percentuais de adição. Os valores de temperaturas de transição vítrea determinados após a cura foram satisfatoriamente elevados, variando de

137 a 143°C, o que atende a grande parte das aplicações que utilizam compósitos epóxi/sílica. Assim como as temperaturas de degradação térmica, com valores em torno de 370°C para todas as amostras analisadas. Através das análises realizadas para avaliação dos compósitos de CCA e sílica, nos diferentes percentuais de incorporação, pode-se constatar que, em grande parte delas, a CCA tem comportamento próximo ao da sílica, podendo ser substituída sem perdas de propriedades. Os resultados dos ensaios mecânicos e absorção de água mostraram propriedades nas mesmas grandezas de valores, muitas vezes com os compósitos de CCA atingindo valores absolutos melhores. Os ensaios de MEV revelaram que houve uma boa dispersão e distribuição das cargas na matriz polimérica, exceto para Sílica Fundida, que ficou bem distribuída, mas mal dispersa, apresentando alguns aglomerados. A interface de adesão entre as partículas da carga e a matriz pareceu melhor para os compósitos de cinza. No entanto, mostraram a presença de alguns vazios, relativos a porosidade das CCAs. Além disso, apesar da literatura normalmente relatar que as condições de queima da CCA são muito importantes para sua aplicação em materiais poliméricos e que esta não deve conter elevadas quantidades de carbono, o comportamento da CCA GSM, que apresentou teor elevado de carbono e presença de fases cristalinas, foi muito similar às demais CCAs testadas, com exceção do ensaio de absorção de água em que esta CCA apresentou valores mais elevados.

A análise de viscosidade, entretanto, deixa claro que para o maior percentual avaliado, 60% de adição de carga, a viscosidade das misturas contendo CCA aumenta exponencialmente, podendo causar problemas de processamento, dependendo da aplicação. Dessa forma, para o uso da CCA neste percentual, deve-se considerar a avaliação de métodos para controlar ou reduzir a viscosidade da mistura. Para os demais percentuais avaliados neste trabalho, 20 e 40% de adição, as propriedades testadas mostram viabilidade de utilização da cinza de casca de arroz em comparação com as sílicas comerciais testadas.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Com relação ao processo de lixiviação ácida, investigar a influência da retirada do sobrenadante durante a filtração no teor de carbono das amostras de CCA.
- Avaliar detalhadamente a influência ou não do uso de agentes de acoplamento em compósitos epóxi/sílica e epóxi/CCA. Realizar testes para

verificar a eficácia do tratamento com agente de acoplamento realizado neste trabalho.

- Para obtenção de compósitos contendo 60% de CCA deve-se considerar a avaliação de métodos para controlar ou reduzir a viscosidade das misturas, o que pode ser feito utilizando-se uma resina epóxi de baixa viscosidade ou alteração do sistema de matriz, que neste trabalho foi composto também por uma resina fenólica, como endurecedor.
- Realizar um estudo mais abrangente sobre as propriedades reológicas das misturas produzidas.
- Efetuar ensaios dinâmicos mecânicos nos compósitos obtidos.
- Determinar a dureza Shore D dos compósitos.
- Avaliar a superfície de fratura dos corpos de prova flexionados neste trabalho; assim como um aprofundamento nos mecanismos de fratura para se entender melhor que eventos podem ter contribuído para as fraturas tanto dos corpos de prova do ensaio de tração quanto de flexão. Analisar porque houve redução do número de bolhas para os compósitos obtidos com a CCA GSM.
- Analisar propriedades importantes para aplicação dos compósitos de maior percentual como EMC, como por exemplo, o coeficiente de expansão térmica, condutibilidade térmica e elétrica.
- Avaliar as propriedades dos compósitos obtidos em comparação com EMCs de uso comercial.
- No caso da aplicação como EMC, testar a substituição parcial da sílica por CCA. Já que ficou evidenciado, neste trabalho, que nos maiores percentuais a viscosidade das misturas contendo CCA são muito elevadas.
- Com relação ao processo de moldagem dos corpos de prova, foi notória a dificuldade de remoção de bolhas, o que pode ter influenciado as propriedades mecânicas obtidas. Sendo assim, sugere-se que os compósitos sejam moldados através de técnicas de injeção, ou outra que evite a formação de bolhas, como cura em estufa a vácuo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, Farook; APPATURI, Jimmy Nelson; IQBAL, Anwar. The utilization of rice husk silica as a catalyst: Review and recent progress. **Catalysis Today**. V. 190, p. 2-14. 2012.

ADAMIAN, Rupen. **Novos Materiais** – Tecnologia e Aspectos Econômicos. Rio de Janeiro: COPPE / UFRJ, 2008.

ALEXANDRATOS, N.; BRUINSMA, J. **World agriculture towards 2030/2050: the 2012 revision**. ESA Working paper No. 12-03. Rome, FAO. 2012.

ALFARO, E. F.; DIAS, D. B.; SILVA, L. G. A. The study of ionizing radiation effects on polypropylene and rice husk ash composite. **Radiation Physics and Chemistry**. V. 84, p. 163-165. 2013.

ALMEIDA, Rodrigues Suelen. **Pirólise rápida da casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos**. 2010. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, RS, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D1208-96(2012)**, Standard Test Methods for Common Properties of Certain Pigments, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D570-98(2010)**, Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D638-10**, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D790-10**, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

ARMESTO, L.; BAHILL, A; VEIJONEN, K; CABANILLAS, A; OTERO, J. Combustion Behavior of Rice Husk in a Bubbling Fluidised Bed. **Biomass and Bioenergy**. V. 23, p. 171-179. 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10.004**, Resíduos Sólidos – classificação. ABNT, Rio de Janeiro, 2004

AZADI, Mahboobeh; BAHROLOLOOM, Mohammad Ebrahim; HEIDARI, Fatemeh. Enhancing the mechanical properties of an epoxy coating with rice husk ash, a green product. **J. Coat. Technol. Res**. V. 8 (1), p. 117-123. 2011.

BAUMHARDT NETO, Ricardo. **Raios X**. In: CANEVAROLO JR., Sebastião V. (Org.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004. p. 41-60.

BERNARDES FILHO, Rubens; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. **Microscopia de força atômica**. In: CANEVAROLO JR., Sebastião V. (Org.). Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2004. p. 201-208.

BERWANGER FILHO, J. A. **Utilização de cinza de casca de arroz para remoção de hidrocarbonetos aromáticos em efluente petroquímico, através de um sistema de filtração com pressão positiva**. 2014. 173f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS. São Leopoldo, RS, 2014.

BHATNAGAR, M. S. **Epoxy Resins** (Overview). In: SALAMONE, Joseph C. Polymeric Materials Encyclopedia. Boca Raton: CRC Press, 1996. p. 452-463.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Projeções do Agronegócio: Brasil 2012/2013 a 2022/2023**. Brasília, DF: Mapa/ACS, 2013.

BRAY, D. J.; DITTANET, P.; GUILD, F. J.; KINLOCH, A. J.; MASANIA, K.; PEARSON, R. A.; TAYLOR, A. C. The modelling of the toughening of epoxy polymers via sílica nanoparticles: The effects of volume fraction and particle size. **Polymer**. V. 54, p. 7022-7032. 2013.

BUDEMBERG, Eduardo Roque. **Caracterização da sílica amorfa extraída da casca de arroz obtida por pré-hidrólise ácida e calcinação, e sua aplicação em borracha de estireno-butadieno (SBR)**. 2013. 140f. Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

CALHEIRO, Daiane. **Influência do uso de aditivos na moagem de cinzas de casca de arroz para sua adequação como coproduto**. 2011. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS. São Leopoldo, RS, 2011.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8th ed. New York: John Wiley & Sons, 2010.

CANTO, Leonardo B.; PESSAN, Luiz A. **Resistência à tração, flexão e compressão**. In: CANEVAROLO JR., Sebastião V. (Org.). Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2004. p. 341-360.

CARMONA, V. B.; OLIVEIRA, R. M.; SILVA, W. T. L.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization. **Industrial Crops and Products**. V. 43, p. 291-296. 2013.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N.; PRAVEEN, L. Effect of organic acid treatment on the properties of rice husk silica. **Journal of Materials Science**. V. 40, p. 6535-6544. 2005.

CHAUDHARY, Deeptangshu S.; JOLLANDS, Margaret C.; CSER, Ferenc. Recycling rice hull ash: a filler material for polymeric composites? **Advances in Polymer Technology**. V. 23, N. 2, p. 147-155. 2004.

CHILDS, Nathan W. **Chapter 1: Production and Utilization of Rice**. In: CHAMPAGNE, Elaine T. **RICE: Chemistry and Technology**, Third Edition. New Orleans: CHIPS, 2004. p. 1-20.

CORDEIRO, Luciana de Nazaré Pinheiro. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica**. 2009. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, RS, 2009.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Influência da substituição parcial de cimento por cinza ultrafina da casca de arroz com elevado teor de carbono nas propriedades do concreto. **Ambiente Construído**. V. 9 (4), p. 99-107. 2009.

COSTA, Helson M. da; VISCONTE, Leila L. Y.; NUNES, Regina C. R.; FURTADO, Cristina R. G. Cinética de Vulcanização de Composições de Borracha Natural com Incorporação de Cinza de Casca de Arroz. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. V. 13, nº 2, p. 102-106. 2003.

CUI, Hui-Wang; LI, Dong-Sheng; FAN, Qiong. Preparation and Characterization of a Novel Epoxy Molding Compound with Low Storage Modulus at High Temperature and Low Glass-Transition Temperature. **Journal of Electronic Materials**. V. 41, N. 9. 2012.

DELLA, Viviana Possamai; HOTZA, Dachamir; JUNKES, Janaína Accordi; OLIVEIRA, Antonio Pedro Novaes de. 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, N. 6, p. 1175-1179. 2006.

DELLA, Viviana Possamai; KÜHN, Ingeborg; HOTZA Dachamir. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. **Materials Letters** V. 57, p. 818-821. 2002.

DELLA, Viviana Possamai; KÜHN, Ingeborg; HOTZA Dachamir. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**. V. 24, N. 6, p. 778-782. 2001.

DEMUTH, Th; JEANVOINE, Y.; HAFNER, J.; ANGYAN, J. G. Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations. **J. Phys.: Condens. Matter**. V. 11, p. 3833-3874. 1999.

Embrapa Clima Temperado – EMBRAPA. **Cultivo do Arroz Irrigado no Brasil**. 2005. ISSN 1806-9207 Versão Eletrônica. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/index.htm>>. Acesso em: 12 nov. 2013.

FARIA, Paulo Eustáquio de. **Estudo sobre a Furação de Compósito de Resina Epóxi Reforçado com Fibras de Vidro**. Belo Horizonte, 2007. 231f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.

FARUK, Omar; BLEDZKI, Andrzej K.; FINK, Hans-Peter; SAIN, Mohini. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**. V. 37, p. 1552-1596. 2012.

FENG, Qingee; YAMAMICHI, H.; SHOYA, M.; SUGITA, S. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. **Cement and Concrete Research**. V. 34, p. 521-526. 2004.

FERRO, Waldir P.; SILVA, Leonardo G. A.; WIEBECK, Hélio. Uso da Cinza da Casca de Arroz como Carga em Matrizes de Poliamida 6 e Poliamida 6.6. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. V. 17, n° 3, p. 240-243. 2007.

FOLETTTO, L. F.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R.S.; PORTUGAL JR, U.L.; JAHN, S.L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**. V. 28, n. 6, p. 1055-1060. 2005.

Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO (Trade and Markets Division). **Rice Market Monitor**. Rome, FAO. 2012. Disponível em: <<http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>>. Acesso em: 20 dez. 2013.

Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO. **FAO STATISTICAL YEARBOOK 2013 – World Food and Agriculture**. Rome, FAO. 2013.

Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics – FAOSTAT. Food and Agricultural commodities production/Countries by commodity. [2014]. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/browse/rankings/countries_by_commodity/E>. Acesso em: 30 jan. 2015.

FU, Shao-Yun; FENG, Xi-Qiao; LAUKE, Bernd; MAI, Yiu-Wing. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. **Composites: Part B**. V. 39, p. 933-961. 2008.

GASPAR, R. C.; Moraes, C.A.M; GARCIA, A. C.; BREHM, F. A. Caracterização de areia de fundição via tratamento de regeneração termo-mecânico. In: Congresso Anual da ABM, 2007, Vitória. 62° Congresso Anual da ABM. São Paulo: ABM, 2007. V. 1, p. 2067-2076.

GONÇALVES, Maria do Carmo. **Microscopia eletrônica de varredura**. In: CANEVAROLO JR., Sebastião V. (Org.). Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2004. p. 165-176.

HAUS, Reiner; PRINZ, Sebastian; PRIESS, Christoph. **Chapter 2 – Assessment of High Purity Quartz Resources**. In: GÖTZE, Jens; MÖCKEL, Robert (Eds.). Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics. Berlin: Springer Geology, 2012. p. 29-52.

HEO, Gun-Young; PARK, Soo-Jin. Effect of coupling agents on thermal, flow, and adhesion properties of epoxy/silica compounds for capillary underfill applications. **Powder Technology**. V. 230, p. 145-150. 2012.

HO, Tsung-Han; WANG, Chun-Shan. Modification of epoxy resins with polysiloxane thermoplastic polyurethane for electronic encapsulation: 1. **Polymer**. V. 37, p. 2733-2742. 1996.

HOFFMANN, R.; JAHN, S.L.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T.C. Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte. 2007. Disponível em: http://www.ufsm.br/cenergia/arte_final.pdf. Acesso em: 09 dez. 2013.

JAMIL, M.; KAISH, A. B. M. A.; RAMAN, S. N.; ZAIN, M. F. M. Pozzolanic contribution of rice husk ash in cementitious system. **Construction and Building Materials**. V. 47, p. 588-593. 2013.

KADAM, K. L.; FORREST, L. H.; JACOBSON, W. A. Rice straw as a lignocellulosic resource: collection, processing, transportation, and environmental aspects. **Biomass and Bioenergy**. V. 18, p. 369-389. 2000.

KAEWSAKUL, Wisut. **Silica-reinforced natural rubber for low rolling resistance, energy-saving tires: aspects of mixing, formulation and compatibilization**. 2013. 206f. Ph.D. Thesis (Polymer Science) – University of Twente and Prince of Songkla University. Thailand, 2013.

KANIMOZHI, K.; SETHURAMAN, K; SELVARAJ, V.; ALAGAR, M. Development of rice husk ash reinforced bismaleimide toughened epoxy nanocomposites. **Polymer Chemistry**. V. 2(65), p. 1-9. 2014.

KERSTING, Daniel de Freitas. **Avaliação de Resinas Epóxi para Fabricação de Materiais Compósitos pelo Processo de Pultrusão**. 2004. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, RS, 2004.

KHALIL, Roya. **Impact of the surface chemistry of rice hull ash on the properties of its composites with polypropylene**. 2008. 213f. Thesis (Doctor of Philosophy) – School of Civil and Chemical Engineering – RMIT University. Melbourne, Australia, 2008.

KIELING, Amanda Gonçalves. **Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente**. 2009. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS. São Leopoldo, RS, 2009.

KIELING, A. G.; BREHM, F. A.; MORAES, C. A. M. Utilização de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente. **Estudos Tecnológicos**. V. 2, p. 351-362. 2009.

KIM, Whan Gun; RYU, Je Hong. Physical properties of epoxy molding compound for semiconductor encapsulation according to the coupling treatment process change of silica. **Journal of Applied Polymer Science**. V. 65, p. 1975-1982. 1997.

KOWANO, Yoshio. **Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho**. In: CANEVAROLO JR., Sebastião V. (Org.). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2004. p. 17-41.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T. J. Studies on the formation of black particles in rice husk ash. **Journal of the European Ceramic Society**. V. 21, p. 99-104. 2001.

KUMAR, S. Ananda; BALAKRISHNAN, T.; ALAGAR, M.; DENCHEV, Z. Development and characterization of silicone/phosphorus modified epoxy materials and their application as anticorrosion and antifouling coatings. **Progress in Organic Coatings**. V. 55, p. 207-217. 2006.

KWON, Soon-Chul; ADACHI, Tadaharu; ARAKI, Wakako; YAMAJI, Akihiko. Effect of composing particles of two sizes on mechanical properties of spherical silica-particulate-reinforced epoxy composites. **Composites: Part B**. V. 39, p. 740-746. 2008.

LARBI, K. K.; BARATI, M.; MCLEAN, A. Reduction behaviour of rice husk ash for preparation of high purity silicon. **Canadian Metallurgical Quarterly**. V. 50, N. 4, p. 341-349. 2011.

LARBI, Kingsley Kweku. **Synthesis of high purity silicon from rice husks**. 2010. 128 f. Thesis (Master of Applied Science of Materials Science and Engineering) – University of Toronto. Toronto, Canada, 2010.

LIM, Jeng Shiun; MANAN, Zainuddin Abdul; ALWI, Sharifah Rafidah Wan; HASHIM, Haslenda. A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 16, p. 3084-3094. 2012.

LIM, Jeng Shiun; MANAN, Zainuddin Abdul; HASHIM, Haslenda; ALWI, Sharifah Rafidah Wan. Towards an integrated, resource-efficient rice mill complex. **Resources, Conservation and Recycling**. V. 75, p. 41-51. 2013.

LIN, Ong Hui; AKIL, Hazizan Md; ISHAK, Z.A. Mohd. Surface-Activated Nanosilica Treated With Silane Coupling Agents/Polypropylene Composites: Mechanical, Morphological, and Thermal Studies. **Polymer Composites**. V. 32, p. 1568-1583. 2011.

LIOU, Tzong-Horng. Pyrolysis kinetics of electronic packaging material in a nitrogen atmosphere. **Journal of Hazardous Materials**. V. 103, p. 107-123. 2003.

LUZ, Adão Benvindo; SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador L. M. de. **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM, 2004. 858p.

MACHADO, Luci D. Brocardo; MATOS, Jivaldo do Rosário. **Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. In: CANEVAROLO JR., Sebastião V. (Org.). Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2004. p. 229-262.

MACLEAN, J. L.; DAWE, D. C.; HARDY, B.; HETTEL, G. P. (Edit.). **Rice Almanac Source Book for the Most Important Economic Activity on Earth**. Wallingford (UK): International Rice Research Institute – IRRI. 258 p. 2002.

MADHIYANON, T.; SATHITRUANGSAK, P.; SOPONRONNARIT, S. Combustion characteristics of rice-husk in a short-combustion-chamber fluidized-bed combustor (SFBC). **Applied Thermal Engineering**. V. 30, p. 347-353. 2010.

MANIQUE, Márcia Cardoso; FACCINI, Candice Schmitt; ONOREVOLI, Bruna; BENVENUTTI, Edilson Valmir; CARAMÃO, Elina Bastos. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**. V. 92, p. 56-61. 2012.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Editora Blucher, 1999.

MARTÍNEZ, Juan Daniel; PINEDA, Tatiana; LÓPEZ, Juan Pablo; BETANCUR, Mariluz. Assessment of the rice husk lean-combustion in a bubbling fluidized bed for the production of amorphous silica-rich ash. **Energy**. V. 36, p. 3846-3854. 2011.

MATOS, Jivaldo do Rosário; MACHADO, Luci D. Brocardo. **Análise Térmica – Termogravimetria**. In: CANEVAROLO JR., Sebastião V. (Org.). Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2004. p. 209-228.

MENDONÇA, Rannier Marques. **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósito de resina epóxi com nanopartículas de sílica para revestimento de dutos para transporte de petróleo**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2009.

NA, Moonkyong; KANG, Young Taec; KIM, Sang Cheol; KIM, Eun Dong. Synthesis and electrical characterization of low-temperature thermal-cured epoxy resin/functionalized silica hybrid-thin films for application as gate dielectrics. **Thin Solid Films**. V. 539, p. 274-277. 2013.

NAKAMURA, Yoshinobu; YAMAGUCHI, Miho; OKUBO, Masayoshi; MATSUMOTO, Tsunetaka. Effects of particle size on mechanical and impact properties of epoxy resin filled with spherical sílica. **Journal of Applied Polymer Science**. V. 45, p. 1281-1289. 1992.

NAKSHINIEV, B.; BIDDINIKA, M. K.; GONZALES, H. B.; SUMIDA, H.; YOSHIKAWA, K. Evaluation of hydrothermal treatment in enhancing rice straw compost stability and maturity. **Bioresource Technology**. V. 151, p. 306-313. 2014.

NASCIMENTO, Richard Rangel do. **Estudo do comportamento reocinético, propriedades de temperatura de transição vítrea e viscosidade de sistemas de resinas epóxi**. 2010. 83f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2010.

NEHDI, M.; DUQUETTE, J.; EL DAMATTY, A. Performance of rice husk ash produced using a new technology as mineral admixtures in concrete. **Cement and Concrete Research**. V. 33, p. 1203-1210. 2003.

OLIVEIRA, Luciana Domingues de. COPRODUTOS COM POTENCIAL ECONÔMICO NO BRASIL. VI Congresso Internacional e XIII Simpósio sobre Nutrição de Animais de Estimação CBNA – Valinhos, SP. 2014.

OZIOKO, F. U. Effect of Carbonization Temperature on Wear Rate Behaviour of Rice Husk Ash Reinforced Epoxy Composites. **Leonardo Electronic Journal of Practices & Technologies**. V. 19, p. 172-182. 2011.

PAGLIARI, L.; DAPIAGGI, M.; PAVESE, A.; FRANCESCON, F. A kinetic study of the quartz-cristobalite phase transition. **Journal of the European Ceramic Society**. V. 33, p. 3403-3410. 2013.

PANDEY, Sushil; BYERLEE, Derek; DAWE, David; DOBERMANN, Achim; MOHANTY, Samarendu; ROZELLE, Scott; HARDY, Bill (Edit.). **Rice in the global economy: strategic research and policy issues for food security**. Los Baños (Philippines): International Rice Research Institute – IRRI. 477 p. 2010.

PAOLI, Marco Aurélio de. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2009.

PETRIE, Edward M. **Epoxy Adhesive Formulations**. United States: McGraw-Hill Companies, 2006.

PONYRKO, Sergii; KOBERA, Libor; BRUS, Jirí; MATEJKA, Libor. Epoxy-silica hybrids by nonaqueous sol-gel process. **Polymer**. V. 54, p. 6271-6282. 2013.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. 345f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, RS. 2006.

PRABUNATHAN, P.; SETHURAMAN, K.; ALAGAR, M. Development of bio-based F-SBA-15 reinforced epoxy nanocomposites for low-k dielectric applications. **High Performance Polymers**. V. 26(3), p. 283-289. 2014.

PRASARA-A, Jittima; GRANT, Tim. Comparative life cycle assessment of uses of rice husk for energy purposes. **Int J Life Cycle Assess**. V. 16, p. 493-502. 2011.

PRUDÊNCIO JUNIOR, L. R. SANTOS, S.; DAFICO, D. de A. **Cinza da casca de arroz**. Coletânea Habitar. V. 4 – Utilização de Resíduos na Construção Habitacional. ANTAC, Porto Alegre, RS, 2003.

RAGOSTA, G.; ABBATE, M.; MUSTO, P.; SCARINZI, G.; MASCIA, L. Epoxy-silica particulate nanocomposites: Chemical interactions, reinforcement and fracture toughness. **Polymer**. V. 46, p. 10506-10516. 2005.

RABELLO, M. **Aditivção de polímeros**. São Paulo: ArtLiber, 2000.

RODRIGUES, Maria Regina Alves. **Estudo da reação de cura da resina epoxi (araldit f) com anidrido ftálico e trietilamina como iniciador**. 1991. 112f. Dissertação (Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1991.

ROUT, Arun Kumar; SATAPATHY, Alok. Study on mechanical and tribo-performance of rice-husk filled glass-epoxy hybrid composites. **Materials and Design**. V. 41, p. 131-141. 2012.

RUSSEL, John B. **Química Geral**. 2a ed., vol.1 e 2. Pearson Makron Books, 1994.

SADEGHINIA, M.; JANSEN, K. M. B.; ERNST, L. J. Characterization and modeling the thermo-mechanical cure-dependent properties of epoxy molding compound. **International Journal of Adhesion & Adhesives**. No 32, p. 82-88. 2012.

SAIDELLES, Ana Paula Fleig; SENNA, Ana Júlia Teixeira; KIRCHNER, Rosane; BITENCOURT, Gabriele. Gestão de resíduos sólidos na indústria de beneficiamento de arroz. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. V. 5, n° 5, p. 904-916. Santa Maria, 2012.

SANTOS, Sílvia. **Produção e avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho**. 2006. 267f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2006.

SARTORIUS. **Manual of Weighing Applications** – Part 1 Density. 1999.

SHACKELFORD, James F. **Introdução à Ciência dos Materiais para Engenheiros**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David. **Spectrometric Identification of Organics Compounds**. 7th Edition. John Wiley, 2005.

SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; PECH-CANUL, M.I.; GONZÁLEZ, L.A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**. V. 264, p. 899-935. 2015.

STEFANI, P. M.; CYRAS, V.; BARCHI, A. Tejeira; VAZQUEZ, A. Mechanical Properties and Thermal Stability of Rice Husk Ash Filled Epoxy Foams. **Journal of Applied Polymer Science**. V. 99, p. 2957-2965. 2006.

STUART, Barbara. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, 2004.

SUAVE, J.; COELHO, L. A. F.; AMICO, S. C.; PEZZIN, S. H. Effect of sonication on thermo-mechanical properties of epoxy nanocomposites with carboxylated-SWNT. **Materials Science and Engineering: A**. V. 509, p. 57-62. 2009.

SUN, Luyi; GONG, Kecheng. Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 40, p. 5861-5877. 2001.

SURAMAYTHANGKOOR, T.; GHEEWALA, S. H. Potential of practical implementation of rice straw-based power generation in Thailand. **Energy Policy**. V. 36, p. 3193-3197. 2008.

SUWANPRATEEB, J.; HATTHAPANIT, K. Rice-Husk-Ash-Based Silica as a Filler for Embedding Composites in Electronic Devices. **Journal of Applied Polymer Science**. V. 86, p. 3013-3020. 2002.

TEH, P. L.; JAAFAR, M.; AKIL, H. M.; SEETHARAMU, K. N.; WAGIMAN, A. N. R.; BEH, K. S. Thermal and mechanical properties of particulate fillers filled epoxy composites for electronic packaging application. **Polym. Adv. Technol.** V. 19, p. 308-315. 2008.

TUMIRAN; JAYA, A.; BERAHIM, H.; ROCHMADI. Accelerated Aging Effect on Epoxy-polysiloxane-Rice Husk Ash Polymeric Insulator Material. **Telkomnika**. V. 10(4), p. 655-666. 2012.

VAYGHAN, A. Gholizadeh; KHALOO, A. R.; RAJABIPOUR, F. The effects of a hydrochloric acid pre-treatment on the physicochemical properties and pozzolanic performance of rice husk ash. **Cement and Concrete Composites**. V. 39, p. 131-140. 2013.

VILAR, R. B. C. **Desenvolvimento de sílicas organofuncionalizadas para pré-concentração de cátions metálicos em meio aquoso etanólico**. 2007. 95f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2007.

WAILES, Eric J.; CHAVEZ, Eddie C. World Rice Outlook – International Rice Baseline with Deterministic and Stochastic Projections, 2012-2021. Department of Agricultural Economics and Agribusiness Division of Agriculture. University of Arkansas. Fayetteville, 2012. Disponível em < http://ageconsearch.umn.edu/bitstream/123203/2/March%202012%20World%20Rice%20Outlook_AgEconSearch_05-01-12%20final.pdf > Acesso em: 09 dez. 2013.

WIEBECK, Hélio; HARADA, Júlio. **Plásticos de engenharia: tecnologias e aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

WYPYCH, George. **Handbook of Fillers**. Toronto, Ontario: ChemTec Publishing, 2nd ed, 2000.

YANG, Peng; WANG, Guoqing; XIA, Xue; TAKEZAWA, Yoshitaka; WANG, Haitao; YAMADA, Shinji; DU, Qiangguo; ZHONG, Wei. Preparation and Thermo-Mechanical Properties of Heat-Resistant Epoxy/Silica Hybrid Materials. **Polymer Engineering & Science**. 2008. V. 48, p. 1214-1221. 2008.

YANG, Jinlian. **Part I: Synthesis of aromatic polyketones via soluble precursors derived from bis(a-aminonitrile)s. Part II: Modifications of epoxy resins with functional hyperbranched poly(arylene ester)s**. Thesis (Doctor of Philosophy in Chemistry) – Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia, 1998.

YANG, Han-Seung; KIM, Hyun-Joong; PARK, Hee-Jun; LEE, Bum-Jae; HWANG, Taek-Sung. Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites. **Composite Structures**. V. 77, p. 45-55. 2007.

YANG, Han-Seung; KIM, Hyun-Joong; SON, Jungil; PARK, Hee-Jun; LEE, Bum-Jae; HWANG, Taek-Sung. Rice-husk flour filled polypropylene composites; mechanical and morphological study. **Composite Structures**. V. 63, p. 305-312. 2004.

YIN, Chungeng; ROSENDAHL, Lasse A.; KÆR, Søren K. Grate-firing of biomass for heat and power production. **Progress in Energy and Combustion Science**. V. 34, p. 725-754. 2008.

ZAIN, M. F. M.; ISLAM, M. N.; MAHMUD, F.; JAMIL, M. Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material. **Construction and Building Materials**. V. 25 (2), p. 798-805. 2011.

ZHANG, M. H.; LASTRA, R.; MALHOTRA, V. M. Rice-husk ash paste and concrete: Some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. **Cement and Concrete Research**. V. 26 (6), p. 963-977. 1996.

ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V. 173, p. 1-38. 2000.

APÊNDICES

APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES

Os trabalhos produzidos durante o período de elaboração desta dissertação estão listados a seguir.

TRABALHOS PUBLICADOS

MORAES, C. A.; FERNANDES, I. J.; CALHEIRO, D.; KIELING, A. G.; BREHM, F. A.; RIGON, M. R.; BERWANGER FILHO, J. A.; SCHNEIDER, I. A.; OSORIO, E. Review of the rice production cycle: By-products and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling. *Waste Management and Research*. V. 32, p. 1034-1048. 2014.

FERNANDES, I. J.; CALHEIRO, D.; SANTOS, E. C. A.; OLIVEIRA, R.; Rocha, T. L. A. C.; Moraes, C A M. Comparação de cinza de casca de arroz e sílica comercial como carga em compósitos poliméricos. In: 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá. *Anais do 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2014. p. 2665-2672.

TRABALHO SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO

FERNANDES, I. J.; CALHEIRO, D.; SANTOS, E. C. A.; OLIVEIRA, R.; Rocha, T. L. A. C.; Moraes, C A M. Comparison between rice husk ash and commercial silica as filler in polymeric composites. Submetido à revista *Materials Science Forum*, 2015.