



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

ESTUDO E AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ À BORRACHA EPDM

Frederico Alberto Wallauer

00143178

Professor Orientador: Ruth Marlene
Campomanes Santana

Porto Alegre

Julho de 2011

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho merece uma dedicação especial e um agradecimento a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que ele fosse possível, já que ele representa uma nova etapa na minha carreira profissional.

Agradeço à Professora Ruth pelo grande apoio e atenção a mim dados, pela sua disposição e empolgação contagiantes, por sua vontade de ajudar.

Aos colegas de trabalho e à empresa Frenzel Indústria de Borrachas e Plástico Ltda., por viabilizar a realização deste trabalho, dispondo dos materiais e infra-estrutura necessários para sua realização. Em especial, ao Diego Ivan Petkovicz e à Diana Finkler.

Ao CETEPO, de São Leopoldo, e ao IBETeC, de Novo Hamburgo, pela disponibilização e realização de ensaios necessários ao trabalho.

Aos queridos amigos de faculdade, aos amigos de infância, aos amigos de banda e a todos com quem compartilhei a vivência deste trabalho.

À minha querida namorada, Rafaela, pelo incentivo e apoio, atenção e carinho, pelos sempre bons momentos vivenciados.

E, sobretudo, à minha família, meus pais André e Carla e minha irmã Fernanda, por todo o suporte, zelo e apoio incondicional, pela educação que tive em toda minha vida e pelo que sou hoje; meus sinceros agradecimentos.

Resumo

Numa composição típica de um composto de borracha as principais cargas reforçantes são: negro de fumo e sílica. A cinza proveniente da queima da casca de arroz é composta basicamente por sílica (90%) e carbono. As quantidades de cada um podem variar conforme os parâmetros de queima da casca. Este trabalho buscou estudar a adição da cinza de casca de arroz à borracha etileno-propileno-dieno (EPDM) como carga em substituição ao negro de fumo. Foram realizadas cinco diferentes composições com diferentes proporções de negro de fumo (N660) e cinza de casca de arroz nos compostos. Eles foram caracterizados reologicamente através de um curômetro, e mecanicamente. Os resultados mostram que a cinza da casca de arroz não possui o mesmo poder reforçante do negro de fumo, prejudicando as propriedades mecânicas quando utilizada em grandes quantidades. Porém, ela diminui a viscosidade dos compostos durante o processamento e até contribui de maneira sutil nas propriedades mecânicas quando utilizada em baixas quantidades, mostrando uma aplicação potencial em borracha quando combinada ao negro de fumo.

Palavras chave: negro de fumo, cinza de casca de arroz, propriedades mecânicas.

Abstract

In a typical composition in a rubber compound, the main reinforcement charges are carbon black and silica. The ash from burning of rice husk is basically composed of silica (90%) and carbon. The amount of each can vary as the parameters of husk burn. This work was aimed study the addition of rice husk ash as filler for EPDM rubber to replace carbon black. Five different compositions with different ratios of carbon black (N660) and rice husk ash in compounds were done. They were characterized rheologically by a curometer and mechanically. The results show that the ashes from rice husk do not have the same power of reinforcing as carbon black, thus compromising mechanical properties when used in large quantities. However, it decreases the viscosity of the compound during processing and until increases mechanical properties when used sparingly, showing one application potential in rubber when combined with carbon black.

Key words: Carbon black, rice ash husk, mechanical properties.

Sumário

1 -	INTRODUÇÃO.....	1
2 -	OBJETIVOS	4
3 -	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 -	Elastômeros	5
3.2 -	Borracha EPDM.....	6
3.3 -	Vulcanização	7
3.4 -	Cargas de reforço.....	8
3.4.1 -	Negro de fumo	9
3.4.2 -	Sílica.....	11
3.5 -	Sílica obtida através da queima casca de arroz.....	12
3.6 -	Aplicações de cinza de casca de arroz em borrachas.....	12
4 -	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	14
4.1 -	Materiais.....	14
4.2 -	Métodos de caracterização da cinza	14
4.2.1 -	Técnica de adsorção de gás de Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	14
4.2.2 -	Granulometria a laser	14
4.2.3 -	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	15
4.3 -	Preparação das misturas	15
4.4 -	Formulações	15
4.5 -	Ensaio	17
4.5.1 -	Curva reométrica.....	17
4.5.2 -	Densidade absoluta.....	18
4.5.3 -	Dureza Shore A.....	19
4.5.4 -	Resistência à tração	20
4.5.5 -	Compression set.....	22

4.5.6 -Resistência ao rasgamento	23
4.5.7 -Resistência à abrasão	23
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1 - Cinza de casca de arroz.....	25
5.2 - Compostos	26
5.2.1 -Propriedades reológicas.....	26
5.2.2 -Propriedades físicas	29
5.2.3 -Propriedades mecânicas	30
6 - CONCLUSÃO.....	35
7 - SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	36
8 - BIBLIOGRAFIA	37

Lista de figuras

Figura 1. Produção mundial de arroz e área plantada. Fonte: FAO	1
Figura 2. Casca ou palha de arroz.....	2
Figura 3. Cinza de casca de arroz, conhecida como sílica preta.....	2
Figura 4. Estrutura molecular do etileno-propileno-dieno (EPDM)	6
Figura 5. Cadeias poliméricas enroladas e ligadas quimicamente, após processo de vulcanização.	7
Figura 6. Ilustração de ligações sulfídicas ativadas pelo calor.	7
Figura 7. Agregados de partículas quase esféricas de negro de fumo.....	9
Figura 8. Efeito da quantidade de negro de fumo nas propriedades de um composto de borracha.....	10
Figura 9. Misturador aberto ou misturador de rolos	15
Figura 10. Representação de um disco oscilante entre cavidades aquecidas	17
Figura 11. Reômetro de disco oscilante	18
Figura 12. Representação de uma curva reométrica típica	18
Figura 13. Procedimento experimental para a determinação da densidade absoluta.....	19
Figura 14. Durômetro e procedimento para medição de dureza Shore A.....	20
Figura 15. Ensaio de resistência à tração para um composto vulcanizado de borracha	20
Figura 16. Curva típica de tensão x deformação para um elastômero	21
Figura 17. Navalha para corte dos corpos de prova, tipo “C”	22
Figura 18. Método B do ensaio de <i>compression set</i>	22
Figura 19. Lixa presa a um tambor rotativo em um aparato de ensaio de abrasão.	24
Figura 20. Distribuição de tamanho de partícula da cinza da casca de arroz, em μm . A linha acumulada é representada pelo eixo Q3 e o histograma é representado por q3.....	25
Figura 21. A - Imagem da cinza; e B - Espectro de EDS obtido no ponto indicado para a cinza de casca de arroz.	26

Figura 22. A – Imagem da cinza; e B - Espectro de EDS obtido no ponto indicado para a cinza de casca de arroz.	26
Figura 23. Curvas reométricas obtidas para os compostos com proporção mássica de 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 de NF/CCA.	27
Figura 24. Comparação entre torques mínimos e máximos dos compostos.....	28
Figura 25. Tempo de scorch e tempo ótimo de vulcanização para os compostos	29
Figura 26. Densidade absoluta dos compostos em função da proporção das cargas usadas de NF/CCA.....	29
Figura 27. Dureza Shore A dos compostos em função da proporção das cargas usadas de NF/CCA.....	30
Figura 28. Variação da Tensão e do Alongamento na ruptura dos compostos em função da proporção das cargas usadas de NF/CCA.	31
Figura 29. Desgaste por volume (mm ³) e desgaste por massa (mg) para o ensaio de abrasão dos compostos em função da proporção das cargas usadas de NF/CCA.....	32
Figura 30. Deformação permanente por compressão dos compostos em função da proporção das cargas NF/CCA	32
Figura 31. Resistência ao rasgamento em função da proporção das cargas usadas de NF/CCA	33

Lista de tabelas

Tabela 1. Composição padrão para os compostos.....	16
Tabela 2. Proporção mássica de negro de fumo e cinza de casca de arroz incorporados aos compostos.	16
Tabela 3. Módulos a 100% e a 300% dos compostos em função da proporção das cargas usadas de NF/CCA.....	31

1 - INTRODUÇÃO

O arroz, atualmente, é um dos mais importantes e um dos mais consumidos cereais no mundo. A produção mundial de arroz, segundo o FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) foi de 700,7 milhões de toneladas no ano de 2010. A evolução da produção mundial do cereal é ilustrada abaixo (1).

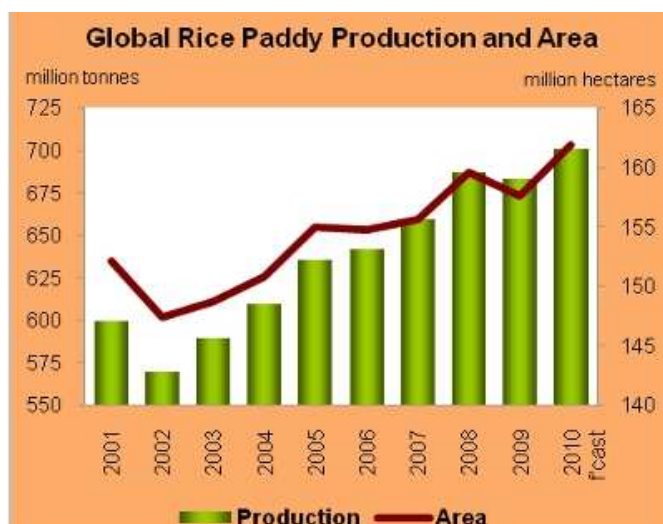


Figura 1. Produção mundial de arroz e área plantada. Fonte: FAO

Deste montante, a produção brasileira atingiu cerca de 11,6 milhões de toneladas na safra 2009/10 e 13,135 milhões de toneladas na safra 2010/2011, um aumento de 12,64%, segundo Conab e 'Levantamento março 2011'. Já o IBGE e 'Levantamento janeiro 2011' nos trazem valores de 11,325 milhões de toneladas para a safra 2009/10 e 12,859 milhões de toneladas produzidas na safra 2010/11, um aumento na produção de 13,54%. O estado do Rio Grande do Sul teve sua produção estimada, segundo as respectivas fontes acima, em 8,459 e 8,213 milhões de toneladas (2).

Durante o seu beneficiamento, a casca gerada (também conhecida como palha de arroz) é composta de 20% de matéria inorgânica e 80% de matéria orgânica. Da fração orgânica temos: 50% de celulose, 26% de lignina e 4% de outros componentes como óleos e proteínas. A alta concentração de lignina e celulose impede o processo de decomposição da casca de arroz e reduz a biodisponibilidade dos outros compostos da casca. Sua decomposição orgânica só é possível em meio aeróbico na presença de certos fungos específicos. Sobre condições anaeróbicas, como na compostagem, a casca de arroz não irá se decompor (3,4). Já a parte inorgânica da casca é constituída de noventa e seis por cento de sílica e de óxidos de potássio, de magnésio, sódio e cálcio, além de traços de outros

elementos como o ferro, manganês e alumínio. A impureza presente em maior concentração é o potássio. As proporções das impurezas bem como o conteúdo de sílica na casca variam com o cultivar, o solo e o clima. (4)



Figura 2. Casca ou palha de arroz

Sua geração em altos volumes, associada à sua baixa aplicação, até pouco tempo atrás, a tornavam e ainda a tornam um problema ambiental. Já existem várias aplicações para a casca. A principal é sua queima, que se enquadra de maneira adequada no conceito do desenvolvimento sustentável, além de ser economicamente viável para a geração de energia. Como subproduto tem-se uma cinza com alto teor de sílica, conhecida como sílica preta, juntamente com carbono. Estas quantidades podem variar conforme o meio e a forma de combustão.



Figura 3. Cinza de casca de arroz, conhecida como sílica preta

O emprego das cinzas é variado: obtenção de diferentes tipos de silicato, produção de carbetos de silício (SiC), obtenção de sílica pura, utilização como carga em polímeros

termoplásticos e compostos de borracha, produção e cimento e uso em concreto, produção de mulita, síntese de zeólitas, entre outros. (5)

Nos compostos de borrachas, são adicionadas cargas a fim de melhorar as propriedades do material ou simplesmente para reduzir custos. Uma delas é o negro de fumo, carga barata e de caráter reforçante, que incrementa muitas propriedades como módulo e tensão de ruptura, e a sílica, considerada uma carga branca, mas de semelhante caráter reforçante e de um custo bem acessível. Como a cinza da casca de arroz é composta, principalmente, por sílica e carbono, este trabalho busca estudar e avaliar o efeito da adição desta cinza em compostos de borracha etileno-propileno-dieno (EPDM), bem como avaliar a viabilidade de seu emprego na indústria da borracha.

2 - OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo obter um destino alternativo para a cinza da casca de arroz através de sua aplicação na indústria da borracha, tendo em vista sua geração em altos volumes, o que representa um problema ambiental, já que sua composição é predominantemente inorgânica.

Os objetivos específicos são:

- Estudar a influência da adição de cinza de casca de arroz como carga alternativa em compostos de borracha EPDM em substituição ao negro de fumo e em combinação com o mesmo;
- Avaliar as propriedades mecânicas, físicas e reológicas dos compostos e;
- Estudar a viabilidade de seu emprego na indústria da borracha, tendo em vista o apelo ambiental do uso de sílica preta e a viabilidade econômica de seu emprego.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Elastômeros

Uma formulação típica de um elastômero envolve a presença do polímero, cargas de reforço e cargas brancas, auxiliares de processo (com, por exemplo, os plastificantes), antioxidantes e antiozonantes, agente de vulcanização e aceleradores de processo, além de estarem presentes, conforme a formulação, desmoldantes, peptizantes e retardantes.

Em um sistema de cura convencional utiliza-se uma combinação de aceleradores, ativadores e agente de cura. Os agentes de vulcanização são produtos químicos incorporados que provocam as ligações cruzadas entre as cadeias, quando o composto é aquecido a uma temperatura apropriada. A combinação de agentes de vulcanização (aceleradores e ativadores) aumenta a taxa de vulcanização no sistema. Os aceleradores são componentes adicionados em pequenas quantidades com um agente de vulcanização para controlar o tempo e/ou temperatura necessária para a vulcanização. Os aceleradores reduzem o tempo de vulcanização através do aumento da velocidade da reação entre o agente de vulcanização (geralmente o enxofre) e a borracha. As classes de aceleradores mais importantes incluem as sulfenamidas, mercaptobenzotiazóis, tiurans e aminas. As formulações de borracha podem conter um ou a combinação de dois tipos de aceleradores. Normalmente utilizam-se aceleradores da classe dos benzotiazóis combinados com aceleradores da classe dos tiurans ou aminas em pequenas quantidades. Os ativadores dos aceleradores são substâncias adicionadas em pequenas proporções que aumentam a ação efetiva dos aceleradores, sendo o mais comum o óxido de zinco e o ácido esteárico. Os sistemas de ativação aumentam a eficiência da reação de vulcanização, ativando o enxofre presente. (6)

Um número grande de ingredientes pode ser adicionado a uma formulação de um composto elastomérico, juntamente com as matérias-primas, para permitir e também melhorar o processamento e o desempenho do produto final. Dentre os auxiliares de processo, podemos subdividi-los em: peptizantes químicos e físicos, lubrificantes, agentes de homogeneização, agentes de dispersão, agentes de *tack*, plastificantes, óleos minerais e masterbatches (enxofre, antioxidantes etc.)

Uma das grandes vantagens do elastômero de EPDM é a possibilidade de, ao formularmos uma dada mistura nela baseada, podermos utilizar grandes quantidades de cargas (negro de carbono e/ou cargas brancas) e de plastificantes. (7)

3.2 - Borracha EPDM

EPDM é a designação aceita sobre ASTM e IISRP para os elastômeros sintéticos de etileno-propileno-dieno. O dieno da estrutura não é conjugado, o que prevê locais de insaturação para vulcanização por enxofre. EPDM comerciais contém entre zero e 10% em peso de dieno não conjugado e, portanto, contém menos insaturações do que borrachas estireno-butadieno (SBR), butadieno(BR), poliisopreno (IR) etc. Sua manufatura é realizada pelos processos em solução, "slurry process" – processo que ocorre em monômero propileno líquido, e processo em fase gasosa.

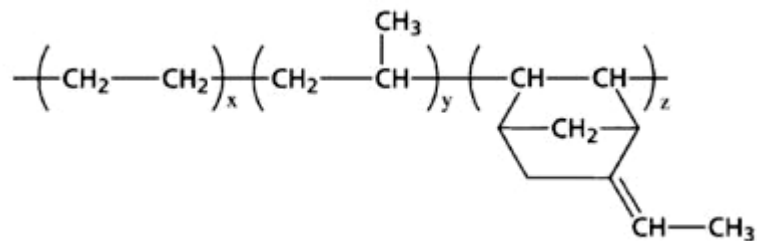


Figura 4. Estrutura molecular do etileno-propileno-dieno (EPDM)

O aumento na quantidade de dienos diminui o tempo de pré-vulcanização, aumenta a taxa de vulcanização, aumenta a resistência à compressão, aumenta o módulo do vulcanizado, diminui a alongação e a ação do calor.

As cadeias principais saturadas são o principal recurso que confere a este polímero elevada resistência às intempéries e a óleos. Apresenta boa resistência ao ataque por ozônio, boa resistência à oxidação e resistência à umidade. Ele possui ainda boa flexibilidade a baixas temperaturas, alta resiliência, resistência a soluções aquosas e outros fluidos polares, e sua falta de polarização inerente fornece boas propriedades elétricas não-condutoras. É utilizado, portanto, em aplicações que exijam boa resistência às condições do tempo, estabilidade térmica e flexibilidade a baixas temperaturas, principalmente. (8,9)

Devido ao baixo nível de insaturações, o negro de fumo interage menos com esse polímero em comparação a borrachas de dienos (Ex.: Polibutadieno, poliisopreno, policloropreno). Isso resulta em viscosidades razoáveis dos compostos e boas propriedades

físicas e mecânicas, mesmo com altas quantidades de carga de reforço. Isso faz do EPDM uma alternativa econômica para muitas aplicações dos elastômeros em geral.

3.3 - Vulcanização

Cerca de 150 anos atrás, Goodyear, nos Estados Unidos, Hancock na Inglaterra, descobriram que a borracha da Índia poderia ser alterada por aquecimento com enxofre. Com isso, a borracha não era muito afetada pelo calor, frio, e solventes. Este processo foi denominado "vulcanização", resultantes da associação de calor e enxofre com o Vulcan da mitologia.

Vulcanização é o processo químico de um elastômero que diminui sua plasticidade, espessura e sensibilidade ao frio e ao calor e lhe confere uma série de propriedades como elasticidade, estabilidade e resistência. Nele, uma rede tridimensional elástica é formada, transformando um elastômero termoplástico em termofixo por um processo químico. Um emaranhamento de longas cadeias moleculares é convertido em redes tridimensionais por ligações cruzadas entre as moléculas em vários pontos, ao longo das cadeias.

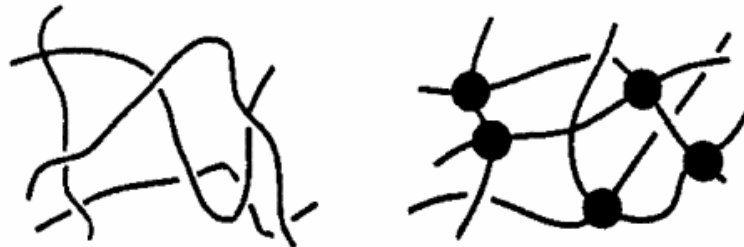


Figura 5. Cadeias poliméricas enroladas e ligadas quimicamente, após processo de vulcanização.

O principal e mais antigo agente de vulcanização é o enxofre. A grande maioria dos sistemas de cura em uso na atualidade envolve ligações cruzadas contendo enxofre, geralmente com o elemento enxofre combinado a algum acelerador orgânico. Outros sistemas de cura menos usados incluem resinas como as resorcinol-formaldeído, uretanos e peróxidos. (7)

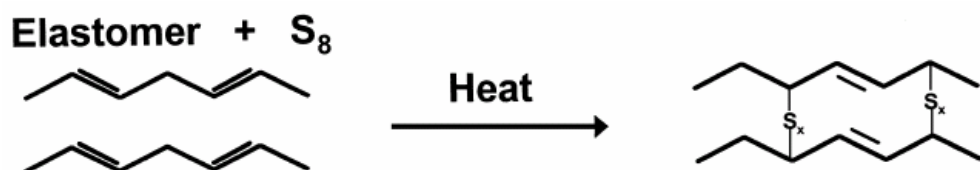


Figura 6. Ilustração de ligações sulfídicas ativadas pelo calor.

As cadeias poliméricas são unidas quimicamente por uma ligação sulfídica, ou seja, o átomo de enxofre promove ligações entre cadeias através de uma ligação química de cada uma delas a ele, em pontos de insaturação nas cadeias. Essas ligações podem ser monossulfídicas, quando apenas um átomo de enxofre está ligado a duas cadeias, dissulfídicas – quando dois átomos de enxofre, ligados um ao outro, estão promovendo a reticulação, ou ainda polisulfídicas, quando vários átomos de enxofre estão ligados uns aos outros entre as cadeias de polímero.

A reação de vulcanização é determinada pelo sistema de vulcanização, pela temperatura e tempo de vulcanização. Quanto maior for o número de reticulações formadas maior será o módulo da borracha. O número de reticulações formadas depende da quantidade de agente de vulcanização, da sua atividade e do tempo de reação, e é chamado de grau de vulcanização ou densidade de reticulação.

A vulcanização com enxofre é preferida pelas seguintes razões:

- Ajuste mais simples entre o início da vulcanização e o patamar de vulcanização;
- Maior flexibilidade na composição;
- Possibilidade de vulcanização por ar quente;
- Melhores propriedades mecânicas;
- Maior economia. (10,11)

3.4 - Cargas de reforço

O estudo de elastômeros reforçados por particulares cargas foi amplamente desenvolvido nas décadas de 1960 e 1970. Uma das razões para isso é a drástica mudança que as cargas de reforço provocam nas propriedades mecânicas. Muitas das aplicações usuais dos elastômeros não poderiam ser previstas sem o uso de cargas reforçantes. Outra razão parece ser o mistério dos mecanismos de reforço que fascinaram muitos cientistas e que permanece até hoje.

A definição de reforço pode ter diferentes significados quando aplicados a termoplásticos, termofixos ou elastômeros. Para polímeros termoplásticos, o reforço resulta em aumento no módulo e na dureza, mas diminui a deformação na ruptura. Para elastômeros o reforço induz aumento do módulo e, simultaneamente, do alongamento na ruptura. (8)

3.4.1 - Negro de fumo

A tecnologia do negro de fumo é tão complexa quanto à ciência de polímeros, e uma vasta gama deste produto está disponível no mercado, cada qual com seu impacto específico sobre as propriedades dos compostos.

O negro de fumo é, por definição, um material composto basicamente por carbono na forma amorfa, com geometria de partículas quase esféricas coalescidas em agregados de tamanhos coloidais, obtido pela combustão incompleta ou decomposição térmica de hidrocarbonetos.

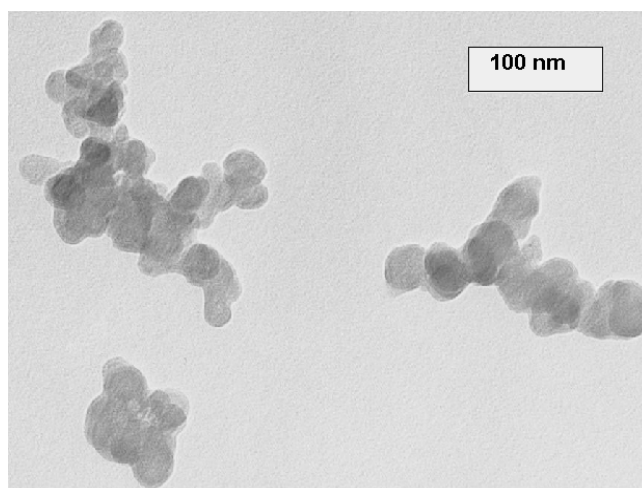


Figura 7. Agregados de partículas quase esféricas de negro de fumo

Este material possui a característica de aumentar de maneira considerável as propriedades físicas da borracha quando incorporado a ela. Sendo assim, ele é amplamente utilizado na indústria de pneus e de outros artefatos de borracha. Além de melhorar as propriedades mecânicas, ele contribui na redução de custos dos compostos. O negro de fumo possui ainda as vantagens de ser facilmente processado e estar disponível mundialmente em diferentes graus ou tipos.

As propriedades físicas obtidas a partir do negro de fumo nos compostos de elastômeros são impactadas por três fatores: a quantidade adicionada aos compostos, à área superficial específica do negro de fumo e a estrutura do mesmo. O processo de vulcanização, na maioria dos casos, é regido pelo enxofre, e a presença de negro de fumo na

composição de um composto, mesmo em baixas quantidades, provoca uma redução de tempo significativa no tempo de cura.

Além disso, o módulo e a tensão dos compostos curados aumentam com o aumento de carga. Contudo, algumas propriedades, como resistência à abrasão e a tensão de ruptura, tendem a diminuir a partir de certa quantidade adicionada. A figura XXX ilustra o efeito da quantidade de negro de fumo incorporada aos compostos de borrachas nas suas propriedades.

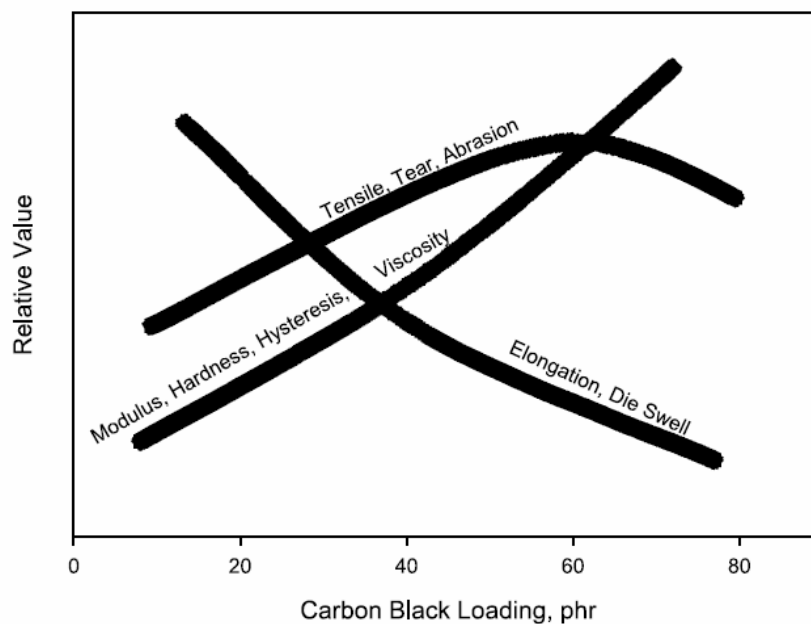


Figura 8. Efeito da quantidade de negro de fumo nas propriedades de um composto de borracha. (Fonte: Rubber Compoundind: Chemistry and Aplications)

Com o aumento de carga, a alongação ou deformação na ruptura, inchamento e dispersão são prejudicadas. Já o módulo, a dureza, a histerese do material curado, e a viscosidade dos compostos, podem ser ajustados pelo aumento da carga. Tensão, resistência ao rasgo e abrasão são incrementadas até uma quantidade limite de negro de fumo incorporado. (7)

O poder reforçante do negro de fumo relaciona-se com seu tamanho de partícula. De uma forma geral, quanto menor o tamanho de partícula, mais difícil é a processabilidade e maior é o efeito reforçante. Já o tamanho do agregado relaciona-se com a viscosidade do composto, sendo que quanto menor o tamanho do agregado, menor a viscosidade. (12)

A atividade superficial do negro de fumo é outro fator importante que influencia no seu poder reforçante. Há a formação de ligações químicas na interface borracha/negro de fumo devido à presença de elementos oxigênio, hidrogênio e enxofre. O hidrogênio está

amplamente distribuído pela superfície das partículas associado ao oxigênio, formando grupos fenólicos. A reatividade do negro de fumo com o enxofre e oxigênio está, portanto, relacionado diretamente com sua área superficial específica e com seu conteúdo de hidrogênio. (13)

3.4.2 - Sílica

A sílica se tornou um importante ingrediente de reforço em todos os tipos de artefatos de elastômeros a partir das décadas de 1950 e 1960. A versatilidade de sílicas e silicatos é atribuída à variedade de propriedades fundamentais. Em termos químicos, eles são amplamente inativos e exibem alta estabilidade térmica.

As sílicas podem ser obtidas pelo processo pirogênico (sílicas fumadas) ou pelo processo de precipitação (sílicas precipitadas), sendo a última a mais importante para a indústria da borracha. A sílica precipitada é hidrofílica, têm forte caráter polar superficial, sendo principalmente os grupos hidroxila ligados ao silício – silanol - os centros dessa polaridade. A superfície da carga é capaz de absorver não só a umidade e compostos contendo grupos hidroxila, mas também substâncias básicas. Uma determinada proporção do teor em acelerador do composto de borracha é absorvida pela água, não ficando, portanto, disponível para a reação de vulcanização. Já a sílica fumada é hidrofóbica, de pequeno tamanho de partícula e elevada pureza. Contudo, devido ao seu alto preço são pouco utilizadas na indústria da borracha. (14)

O processo de formação das ligações cruzadas durante o processo de vulcanização é diferente na presença de sílica do que na presença de negro de fumo. Os motivos para essas diferenças são: adsorção de agentes de cura na superfície da sílica e a imiscibilidade entre sílica hidrofílica e elastômero hidrofóbico. A sílica possui um alto poder reforçante em polímeros polares e necessita de agentes de acoplamento para reforçar polímeros apolares. Interage com si mesmo, com outras cargas e com a borracha, em um composto. A sílica possui alta energia de superfície, o que afeta a interação carga-carga. Seu caráter polar é causado pelos grupos hidroxila ligado ao silício (silanol). Em contrapartida, sua baixa dispersão está correlacionada com a interação entre carga e polímero. (7)

3.5 - Sílica obtida através da queima casca de arroz

Sem valor comercial em consequência de sua dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, a casca de arroz é normalmente usada devido a seu alto poder calorífico (aproximadamente de 16.720 kJ/kg), como fonte alternativa de calor na geração de gases quentes para a secagem do próprio cereal nas usinas de beneficiamento do grão. Após a queima da matéria orgânica contida na casca de arroz, sobra a cinza de difícil degradação e com pouquíssimos nutrientes para o solo, contendo aproximadamente de 95 a 98% de sílica no estado amorfo.

O processo de queima leva sempre à obtenção de sílica, cuja coloração varia de cinzenta a preta, dependendo do teor de impurezas inorgânicas e carbono presentes. Apesar das grandes possibilidades de utilização deste resíduo, sua maior aplicação ainda é como aterro, a qual é uma solução insatisfatória tanto sob o ponto de vista ambiental como econômico (15,16).

3.6 - Aplicações de cinza de casca de arroz em borrachas

Encontra-se na literatura alguns estudos relacionados à incorporação de cinzas de casca de arroz em elastômeros. Porém, não foi encontrada nenhuma publicação relacionada especificamente à adição de sílica preta à borracha EPDM até a data de conclusão do presente trabalho. A incorporação de cinza de casca de arroz à borracha natural mostrou que a velocidade de reticulação aumenta e a energia de ativação aparente do processo diminui de um modo marcante, quando comparada a outras cargas, como o negro de fumo e a sílica precipitada, ou seja, com sua adição os compostos se tornam mais ativados. Ainda, os compostos possuem menor resistência ao ozônio quando comparados aos que utilizam carbonato de cálcio (CaCO_3) (17).

Comparada à sílica e ao negro de fumo, a cinza de casca de arroz apresenta melhor resiliência e resistência à abrasão, além de melhor processabilidade. Em contrapartida, confere ao vulcanizado piores propriedades mecânicas como tensão de ruptura, módulo, dureza e tensão de rasgamento. (18). Outros autores, porém, afirmam que a cinza de casca de arroz prejudica inclusive a resistência à abrasão, mas acrescentam à dureza dos compostos de borracha. (19)

Os compostos vulcanizados, reforçados com cinza de casca de arroz apresentam propriedades semelhantes àsquelas dos compostos carregados com cargas inertes. É uma

alternativa interessante na substituição do carbonato de cálcio (CaCO_3), por exemplo. Micrografias mostraram que sua dispersão na matriz polimérica é descontínua, que por sua vez gera uma estrutura mais fraca, sem poder reforçante. (20)

4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental para a realização do trabalho visa obter e caracterizar, tanto do ponto de vista das propriedades reológicas quanto do ponto de vista mecânico e físico, os compostos à base de borracha EPDM, compostos estes com variações nas quantidades de negro de fumo e cinza de casca de arroz.

4.1 - Materiais

Foi utilizada a borracha EPDM Keltan 2630 A e, segundo o certificado do fabricante, o teor de etileno é de 67,3% em massa, determinado pela norma ASTM D3900. O negro de fumo utilizado foi o N660, do fabricante Negroven S.A., da Venezuela de área específica de 35 m²/g. A cinza de casca de arroz utilizada é chamada de Micro Sílica MS 325, do fornecedor Cereais Passo, do município de Itaqui, RS, que especifica o teor de sílica em 92,2%.

4.2 - Métodos de caracterização da cinza

4.2.1 - Técnica de adsorção de gás de Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Para a determinação da área superficial específica dos pós utilizou-se um equipamento Quantachrome Nova 1000. Os pós foram dispersos com a ajuda de um ultrassom em álcool isopropílico durante 10 minutos. Após, as amostras foram secas por 40 minutos em uma estufa a 100°C, para que pudessem ser colocadas na porta-amostra sem aglomerar. Finalmente, permaneceram em uma manta térmica a 200°C por 3 horas e então, fez-se a análise utilizando como o gás nitrogênio (N₂).

4.2.2 - Granulometria a laser

As amostras para este ensaio foram preparadas fazendo-se uma dispersão dos pós em álcool isopropílico, agitando em um ultrassom por 60 segundos. Para as análises o equipamento utilizado foi um granulômetro a laser da marca Cilas modelo 1180, do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS.

4.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

As imagens e a caracterização química foram realizadas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura de bancada da marca Hitachi, modelo TM3000, e através de um aparelho de EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X) da marca Oxford Instruments, modelo Swift ED3000, no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) da UFRGS. O tempo de aquisição das imagens foi de 120 segundos e a voltagem de aceleração dos elétrons foi de 15 kV.

4.3 - Preparação das misturas

A preparação dos compósitos foi realizada na empresa Frenzel Indústria de Borracha e Plásticos LTDA., na cidade de Novo Hamburgo, que possui a infra-estrutura necessária para o beneficiamento da borracha.

Após a pesagem dos ingredientes, foi realizada a sua mistura em um misturador de rolos, de cilindros ou aberto, processo que possui a função de causar a incorporação do agente de cura e dispersão das cargas na matriz. Este processo, no caso da utilização de um misturador aberto, se consiste em forçar o cisalhamento do material entre si através de dois cilindros de metal concêntricos com velocidade de rotação diferentes, promovendo a sua homogeneização.



Figura 9. Misturador aberto ou misturador de rolos

4.4 - Formulações

A formulação se consiste em determinar os componentes e sua quantidade a ser misturada para a obtenção do material compósito. Na indústria da borracha, as quantidades

dos ingredientes são expressas em *parts for hundred of rubber*, ou phr, o que significa a quantidade em massa relativa a 100 partes em massa do elastômero base (21). A formulação dos compostos pode ser dividida em: borracha, iniciadores, aceleradores, cargas, antioxidantes, agentes de vulcanização e auxiliares de processo. A formulação base utilizada para a obtenção dos compostos foi à seguinte:

Tabela 1. Composição padrão para os compostos

Composição	Quantidade (phr)
Keltan 96 (EPDM)	150,0
Iniciadores	8,0
Cargas brancas	30,0
Auxiliares de processo	3,2
Negro de fumo (N660) + sílica preta ¹	85,0
Plastificante	34,0
Enxofre	2,4
Aceleradores	4,6

Foram variadas as quantidades de negro de fumo e sílica preta a fim de investigar a influência dessa variação nas propriedades dos compostos. Para tanto, foi utilizada a seguinte nomenclatura:

Tabela 2. Proporção mássica de negro de fumo e cinza de casca de arroz incorporados aos compostos.

Negro de fumo/cinza da casca de arroz	Negro de fumo (phr)	CCA (phr)
100/0	85	0
75/25	63,75	21,25
50/50	42,50	42,50
25/75	21,25	63,75
0/100	0	85

¹ As quantidades de negro de fumo e sílica preta foram variadas conforme tabela 2.

As quantidades de carga foram variadas em 25, 50, 75 e 100% em relação à quantidade de carga total, 85phr, de forma que as proporções se invertessem, mas a quantidade total se mantivesse.

4.5 - Ensaio

A influência das diferentes cargas e de seus diferentes teores foi avaliada através dos ensaios reológicos (curva reométrica), físicos (densidade absoluta), e mecânicos (dureza Shore A, resistência à tração, deformação permanente por compressão – ou *compression set*, abrasão e resistência ao rasgamento).

4.5.1 - Curva reométrica

Para a medida de cura da borracha, foi utilizado um reômetro de disco oscilatório da marca Tecnologia Industrial, Argentina, modelo TI-100. A partir de pontos registrados em um gráfico de torque versus tempo, a uma temperatura constante, obtém-se a curva reométrica, mostrada na Figura 12, conforme as normas ASTM D2084 e ASTM D5289. Os valores resultantes de torque são obtidos pela resistência oferecida pelo composto de borracha a uma oscilação de baixa amplitude (1°), quando colocada em uma cavidade a 190°C . Abaixo, as Figuras 10 e 111 ilustram a estrutura e funcionamento de um reômetro de disco oscilante.

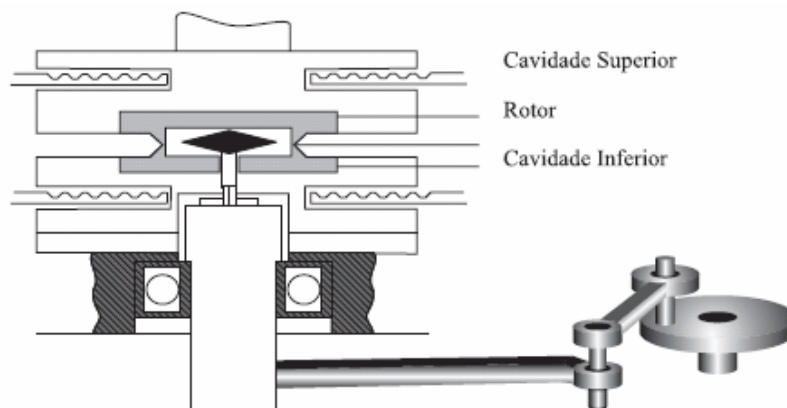


Figura 10. Representação de um disco oscilante entre cavidades aquecidas



Figura 11. Reômetro de disco oscilante

Os parâmetros determinados foram:

- torque mínimo (ML), que representa razoavelmente a viscosidade das composições à temperatura de vulcanização;
- t_{s2} , ou tempo de pré-vulcanização (*scorch time*), que é o tempo necessário para aumentar o torque mínimo de 2 lbf.in.
- torque máximo (MH), que reflete razoavelmente o módulo do vulcanizado;
- t_{90} , ou tempo ótimo de vulcanização, que é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo. (22,23).

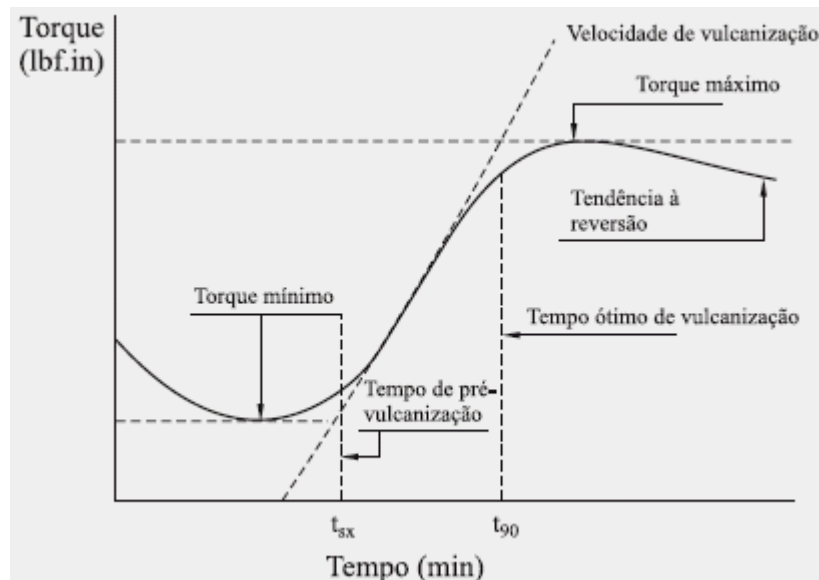


Figura 12. Representação de uma curva reométrica típica

4.5.2 - Densidade absoluta

A densidade das amostras foi determinada baseada nas normas ASTM D 297 (1993 reapr. 1998) e DIN 53479 (1976). A densidade, além de ser propriedade física importante no

controle de qualidade de um material elastomérico, é também útil no cálculo da massa (g) de material necessário para a obtenção de um dado volume de artefato. Foram ensaiados três corpos de prova. Eles devem ter superfícies lisas, limpas e livres de irregularidades, a fim de evitar que se prendam bolhas em sua superfície durante a imersão no líquido de ensaio. O cálculo foi realizado utilizando-se a equação 1, mostrada abaixo:

$$d = (m1 \times D) / [m1 - (m2 - m3)] \quad (\text{Eq. 1})$$

onde:

m1 = massa do corpo de prova no ar (g);

m2 = massa do corpo de prova juntamente com a massa do fio de cobre, imersos em água (g);

m3 = massa do fio de cobre imerso na água (g);

D = densidade da água, com aproximação de 0,0001g/cm³ na temperatura da água no momento do ensaio.

A temperatura da água foi medida e sua correspondente densidade obtida a partir de dados tabelados. (22)



Figura 13. Procedimento experimental para a determinação da densidade absoluta

4.5.3 - Dureza Shore A

A determinação da dureza foi realizada de acordo com a norma ASTM D2240. O método é empírico e consiste em forçar um penetrador específico sobre a borracha, como

mostra a Figura 14, resultando em um valor que é menor quanto maior for à profundidade alcançada. A escala utilizada para borrachas macias chama-se Shore A, e possui relação com o módulo elástico do material. Quanto maior for o valor resultante, maior será a dureza e, portanto, a rigidez do material. (22) Os corpos de prova obtidos para o ensaio de dureza foram vulcanizados à temperatura de 190°C por 4 minutos. O ensaio foi feito em triplicata.

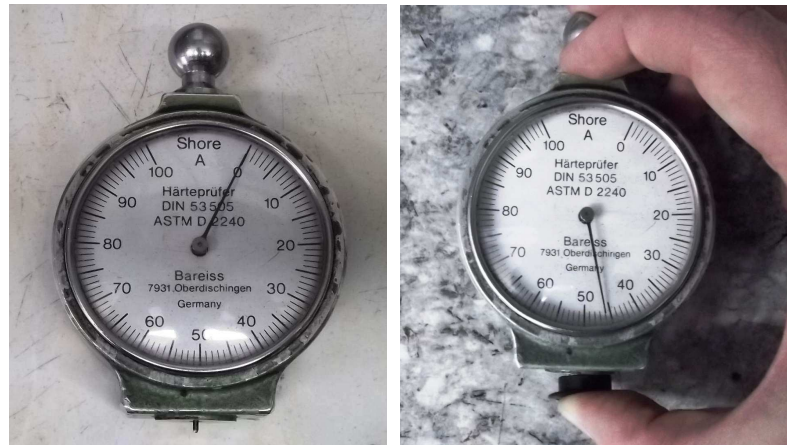


Figura 14. Durômetro e procedimento para medição de dureza Shore A

4.5.4 - Resistência à tração

O ensaio de tração foi realizado conforme a norma ASTM D412 em um dinamômetro modelo Tensometer 10, da fabricante Monsanto. A célula de carga utilizada foi de 10kN. Baseia-se na tração de um corpo-de-prova no formato de gravata até a ruptura.



Figura 15. Ensaio de resistência à tração para um composto vulcanizado de borracha

Os principais resultados verificados são:

- a tensão na ruptura, que é a força por unidade de área necessária para fraturar o material;

- o alongamento na ruptura, que é definido pelo aumento percentual da distancia entre dois pontos marcados no corpo-de-prova, no momento da ruptura;

- o módulo, que na avaliação de elastômeros, é definido pela tensão em um determinado alongamento. Isto ocorre porque o elastômero em geral não possui um comportamento linear entre tensão e deformação, de cuja curva pode-se determinar o módulo de Young. Neste trabalho, portanto, o módulo será um valor de tensão expresso como o “módulo a X %”, onde X é o alongamento do corpo-de-prova.

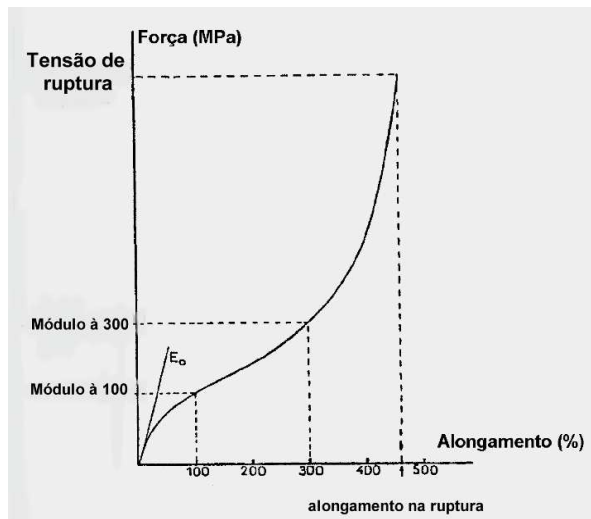


Figura 16. Curva típica de tensão x deformação para um elastômero

O equipamento dispõe de um dinamômetro para registrar a carga e um extensômetro para o registro do alongamento do corpo-de-prova. Os dados foram processados por um software específico. Para cada formulação, foram ensaiados três corpos-de-prova, cortados conforme as dimensões do tipo “C” da norma referida, conforme Figura 17. Os corpos de prova foram cortados na direção em que ocorreu o processamento da mistura, de forma a tracionar o material no sentido da orientação da mistura, isto é, o sentido preferencial de orientação das cadeias poliméricas. Os compostos foram vulcanizados por compressão em uma prensa, a 190°C por 6 minutos, formando placas. Em seguida, as placas de borracha são cortadas nas dimensões do tipo “C”, especificadas na norma.

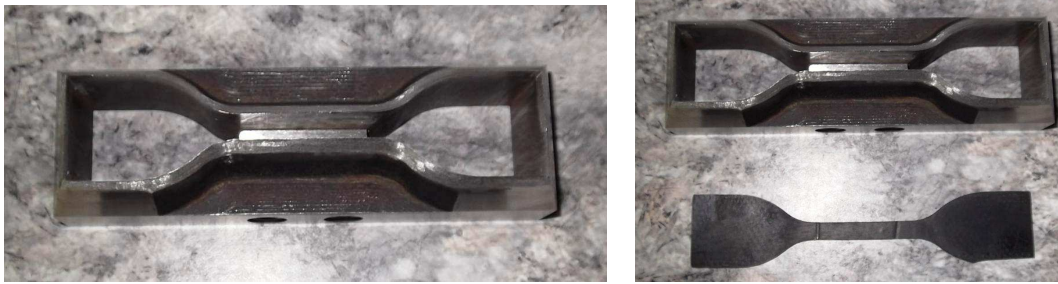


Figura 17. Navalha para corte dos corpos de prova, tipo "C".

4.5.5 - Compression set

Este ensaio busca avaliar a habilidade de compostos de borracha de reter propriedades elásticas após ação prolongada de tensões compressivas e é aplicado em materiais que serão submetidos a tensões estáticas. Foi utilizado o método B da norma ASTM D 395, em que o corpo de prova é submetido à deformação constante em ar.

Inicialmente, mediu-se a altura dos corpos de prova, em seguida, os mesmos foram submetidos a uma deformação constante de 25% em relação à sua altura inicial e então colocada em estufa por 22 horas a uma temperatura de 70°C. A Figura 18 ilustra a maneira em que os corpos de prova são colocados no dispositivo de compressão.

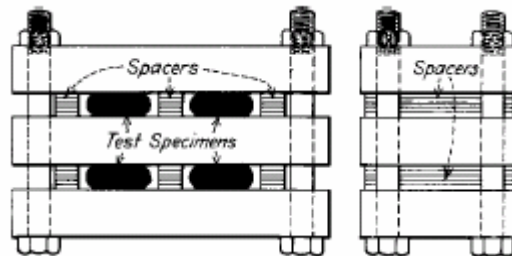


Figura 18. Método B do ensaio de *compression set*.
Dispositivo de compressão sob deformação constante.

Com o término do ensaio, os mesmos foram retirados do dispositivo e após 30 minutos sua altura foi medida. A partir dos valores obtidos, calculou-se o percentual de deformação permanente através da seguinte expressão:

Onde:

$$C_B = [(t_0 - t_i)/(t_0 - t_n)] \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

C_B = deformação permanente (Teste Método B) expressa como percentagem de deformação em relação à altura original do corpo de prova;

t_0 = espessura original do corpo de prova;

t_i = espessura final do corpo de prova;

t_n = abertura do dispositivo de compressão quando os corpos de prova estão sob deformação constante.

4.5.6 - Resistência ao rasgamento

A resistência ao rasgamento é a força aplicada por unidade de espessura, necessária para expandir um corte previamente feito no corpo de prova em direção perpendicular à força aplicada até a respectiva ruptura. Neste teste, utiliza-se o mesmo tipo de equipamento para ensaios de resistência à tração, contudo, com um corpo de prova que segue a norma ASTM D 624. A força aplicada não é distribuída por todo o corpo de prova, mas concentrada na posição do corte. O teste mede a energia necessária para rasgar o corpo de prova numa velocidade específica e constante de separação. A energia necessária inclui a energia requerida para distender totalmente o elastômero e depende parcialmente das propriedades viscoelásticas do material, sendo, contudo, altamente dependente da velocidade empregada. A resistência ao rasgo de uma borracha não é relacionada à sua tensão de ruptura.

4.5.7 - Resistência à abrasão

Em muitas aplicações, o produto de borracha está em contato com superfícies. Se for submetido a cargas que lhe causem movimento, esse contato pode gerar desgaste, como ocorrem com pneu de automóveis, solas de calçados, correias transportadoras, entre outros.

A abrasão em um composto elastomérico consiste basicamente da ruptura de pequenas partículas de sua superfície frente ao contato com um substrato abrasivo qualquer devido à ação de forças provenientes do fenômeno de fricção.

A borracha vulcanizada é submetida à ação de uma lixa presa a um tambor cilíndrico rotativo através da aplicação de uma carga sobre ele, conforme a norma ISO 4642/2010. Foi utilizado o método A, de corpos de prova não rotativos. A carga utilizada foi de 10N e o trajeto foi de 40 metros. O índice de ataque da lixa foi de 198mg.



Figura 19. Lixa presa a um tambor rotativo em um aparato de ensaio de abrasão.

O índice de ataque da lixa é determinado como sendo a perda de massa do corpo de prova de referência. A perda de massa do corpo de prova do composto elastomérico a ser analisado é convertida em perda de volume com o auxílio da densidade do composto.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Cinza de casca de arroz

Através do método de BET (Brunauer, Emmet e Teller) por adsorção de nitrogênio, determinou-se a área superficial específica da cinza da casca de arroz como sendo 26,2 m²/g. Através de um granulômetro CILAS determinou-se o tamanho de partícula médio do material como sendo 21,24 μm. A distribuição do tamanho de partícula da cinza da casca de arroz é representada na Figura 21.

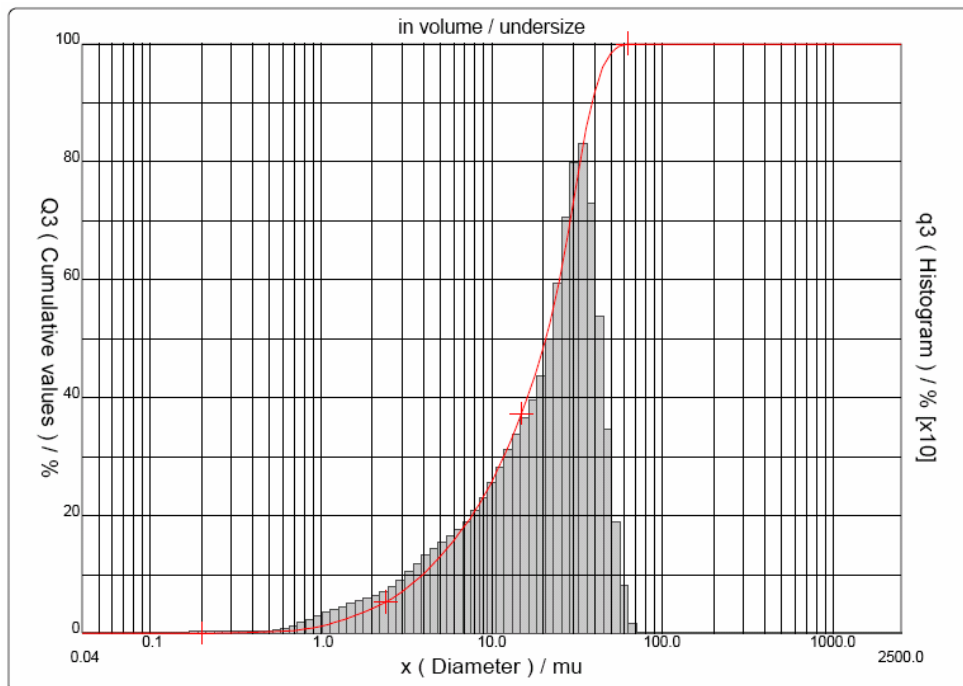


Figura 20. Distribuição de tamanho de partícula da cinza da casca de arroz, em μm. A linha acumulada é representada pelo eixo Q3 e o histograma é representado por q3.

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e da Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), foram obtidos as seguintes imagens e os respectivos espectros característicos dos pontos analisados:

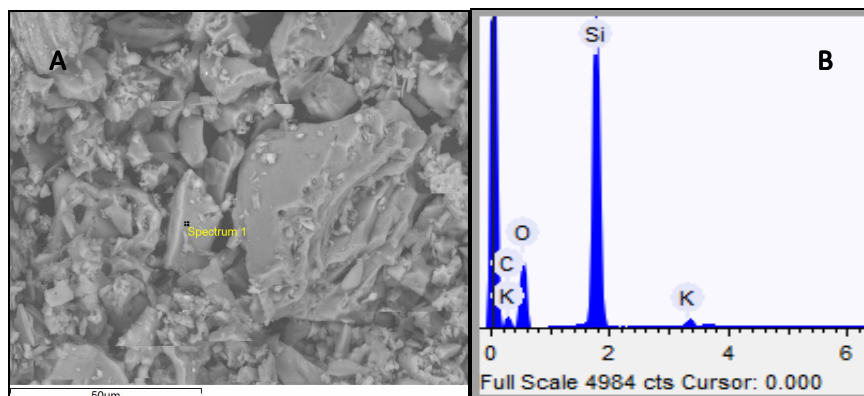


Figura 21. A - Imagem da cinza; e B - Espectro de EDS obtido no ponto indicado para a cinza de casca de arroz.

No espectro obtido para o ponto analisado, mostrado na Figura 21, além do silício e oxigênio, que unidos formam a sílica, e o carbono, apresentam-se traços de potássio.

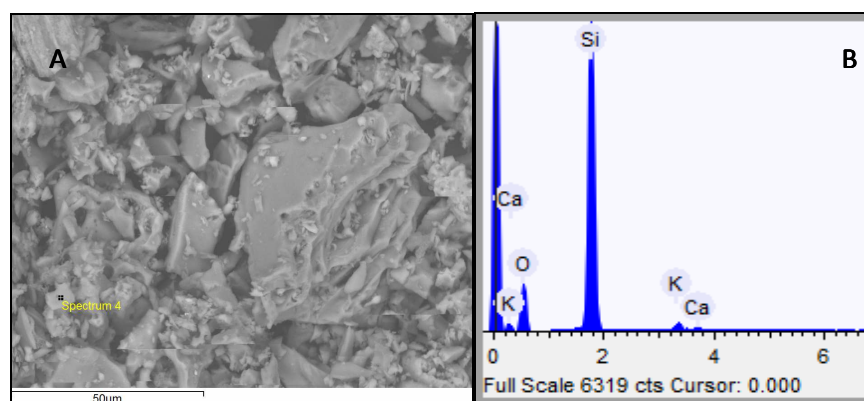


Figura 22. A – Imagem da cinza; e B - Espectro de EDS obtido no ponto indicado para a cinza de casca de arroz.

Já na Figura 22 B, o espectro para o ponto analisado apresenta ainda, além do potássio, pequenas quantidades de Cálcio. A análise por EDS confirma que a cinza da casca de arroz é composta, basicamente, por sílica e carbono.

5.2 - Compostos

5.2.1 - Propriedades reológicas

O processo de vulcanização se consiste em unir quimicamente as cadeias poliméricas individuais, por meio de ligações cruzadas, o que resulta numa rede tridimensional que dará ao material as propriedades mecânicas e físicas desejadas. Embora este processo seja uma mudança de natureza basicamente química, os testes usados são geralmente baseados em mudanças físicas que ocorrem na borracha. Estas mudanças ocorrem em três estágios: período de indução, estágio de cura (ou de vulcanização); e estágio de sobrecura ou reversão.

O período de indução representa o tempo, na temperatura de vulcanização, durante o qual não ocorre formação das ligações cruzadas. Após o período de indução, ocorre a formação das ligações cruzadas em uma velocidade dependente da temperatura, do tipo de borracha e do sistema de cura empregado. À medida que os aditivos do sistema de cura são consumidos, as reações de vulcanização tornam-se lentas até que uma rigidez ótima é atingida. Este ponto representa a vulcanização completa. Aquecimento adicional pode resultar em um aumento muito lento da rigidez ou em seu decréscimo, dependendo do tipo de borracha utilizado. Estas mudanças finais são conhecidas como sobrecura.

O comportamento reológico dos compostos durante o processo de vulcanização pôde ser avaliado pela obtenção das curvas reométricas. Elas são geradas como o torque causado por um disco rotor sobre o composto, submetido ao calor, em função do tempo. A Figura 23 mostra as curvas reométricas obtidas para os compostos num mesmo gráfico.

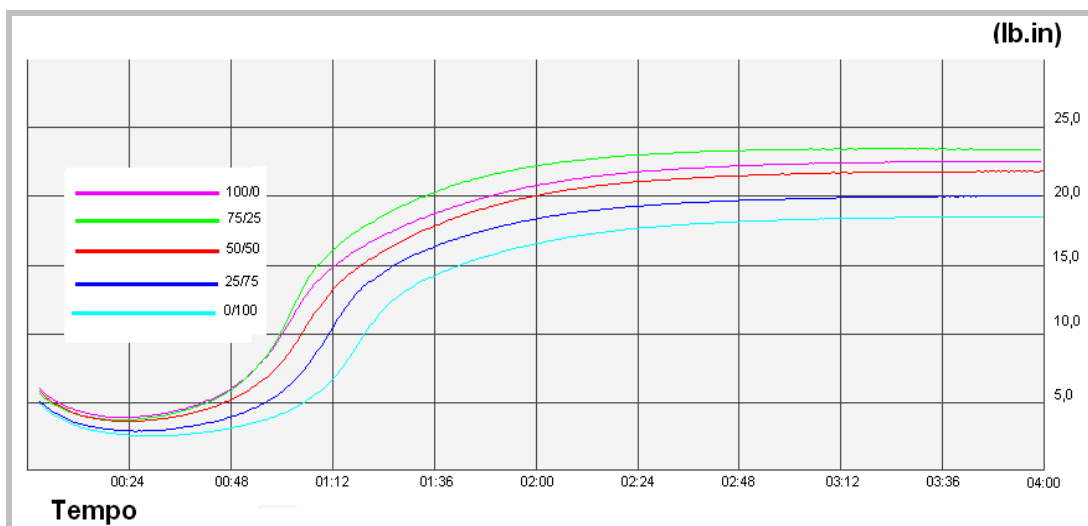


Figura 23. Curvas reométricas obtidas para os compostos com proporção mássica de 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 de NF/CCA.

Na Figura 23 podemos observar que o composto, durante o aquecimento, assume o estado fundido, onde sua viscosidade diminui e, portanto, sua resistência ao movimento do rotor diminui até um torque mínimo (ML). A partir deste ponto, o processo pré-vulcanização inicia-se. O ponto TS2 da curva representa o tempo de *scorch*, ou de pré-vulcanização. Com o aquecimento contínuo os compostos vulcanizam. O ponto MH representa o torque máximo obtido com a vulcanização. T90 representa o tempo de vulcanização do composto.

Para uma melhor visualização, na Figura 24 nota-se que o aumento no teor de sílica preta, em substituição ao negro de fumo, provoca uma diminuição no valor do torque

mínimo (ML). Esse resultado é interessante do ponto de vista do processamento, já que é mais fácil moldar a borracha quando aquecida no formato do molde ao qual o composto será destinado.

Já o MH não seguiu a mesma tendência. Para o composto 75/25, houve um aumento no torque máximo em relação aos outros compostos. Esse valor está associado à rigidez do material, e indica que a substituição de 25% de negro de fumo por sílica preta não prejudica a rigidez do material, pelo contrário, tende a melhorá-la.

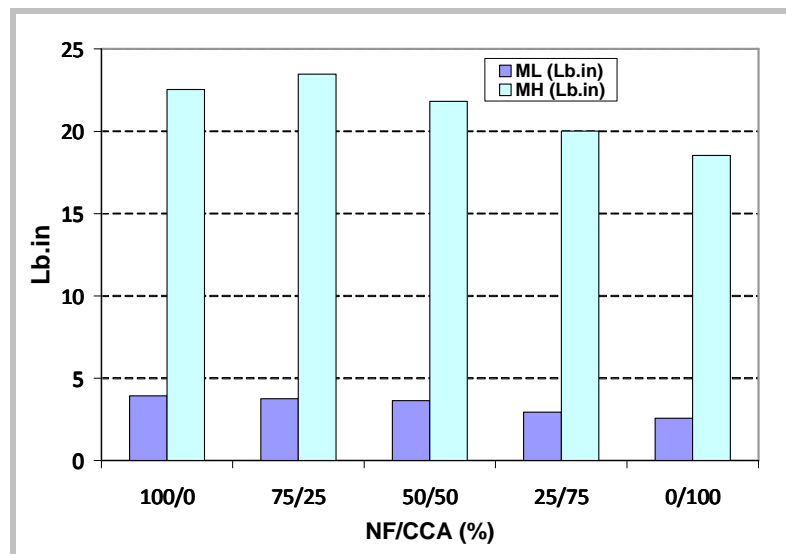


Figura 24. Comparação entre torques mínimos e máximos dos compostos.

O tempo de *scorch* diminui e a vulcanização se torna menos acelerada com o aumento de sílica preta. A exceção novamente foi o composto 75/25, indicada na Figura 25, onde ele apresenta o menor tempo de pré-vulcanização como também o menor tempo de vulcanização. Do ponto de vista de processamento, esse resultado é interessante, pois representa um tempo menor de vulcanização do composto, o que aumenta a produtividade. A combinação de sílica preta com o negro de fumo traz vantagens do ponto de vista de velocidade de vulcanização, viscosidade e, portanto, de processamento.

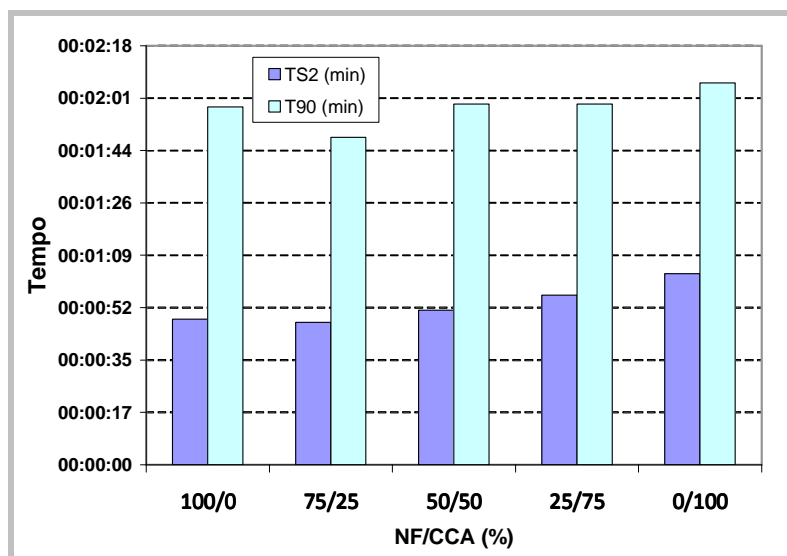


Figura 25. Tempo de scorch e tempo ótimo de vulcanização para os compostos

5.2.2 - Propriedades físicas

A densidade dos compostos aumentou gradualmente com a substituição do negro de fumo pela sílica preta até uma quantidade limite, mas essa variação não foi expressiva, como mostra a Figura 26. A diminuição de densidade para o composto 0/100, mesmo com o aumento na quantidade de cinza de casca de arroz, pode ser explicado pelo baixo poder reforçante da sílica preta. As cadeias poliméricas possuem maior liberdade e o composto não assume um comportamento mais rígido. A presença de umidade na cinza, mesmo em baixas concentrações, também pode ter contribuído para tais resultados.

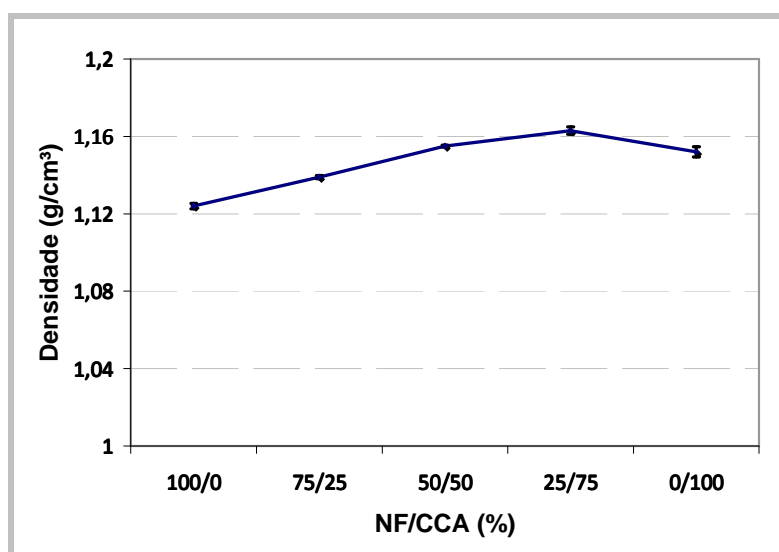


Figura 26. Densidade absoluta dos compostos em função da proporção das cargas usadas de NF/CCA.

5.2.3 - Propriedades mecânicas

Na Figura 27 são apresentados os resultados da dureza das amostras na escala Shore A, onde se observa que se mantém constante para os compostos 100/0 e 75/25. A partir do composto 50/50, a dureza dos compostos diminui com a gradual substituição de negro de fumo por cinza de casca de arroz. Mais uma vez a combinação de negro de fumo com sílica preta em quantidades relativamente pequenas apresenta bons resultados. Já a adição de quantidades maiores de cinza prejudica a dureza.

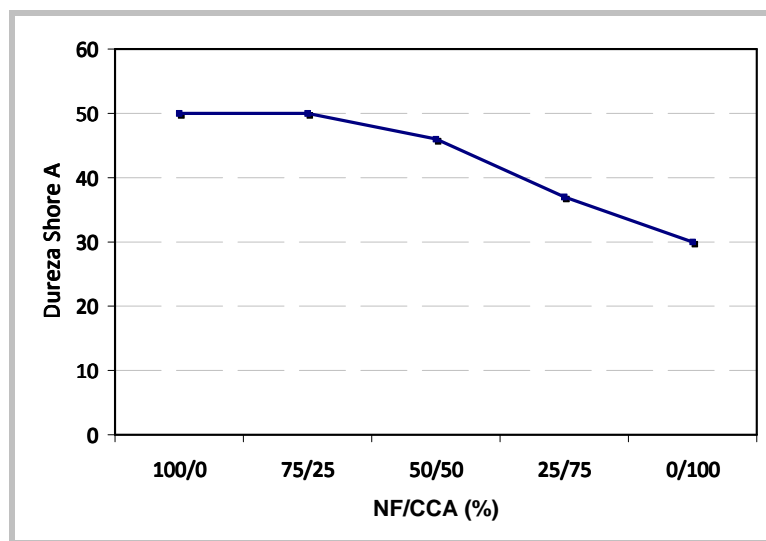


Figura 27. Dureza Shore A dos compostos em função da proporção das cargas usadas de NF/CCA.

Em relação às amostras submetidas ao ensaio mecânico de tração, observa-se na Figura 28 a evidência do baixo poder reforçante da cinza de casca de arroz em relação ao negro de fumo. O valor de tensão de ruptura do composto em estudo cai praticamente pela metade quando o negro de fumo é totalmente substituído.

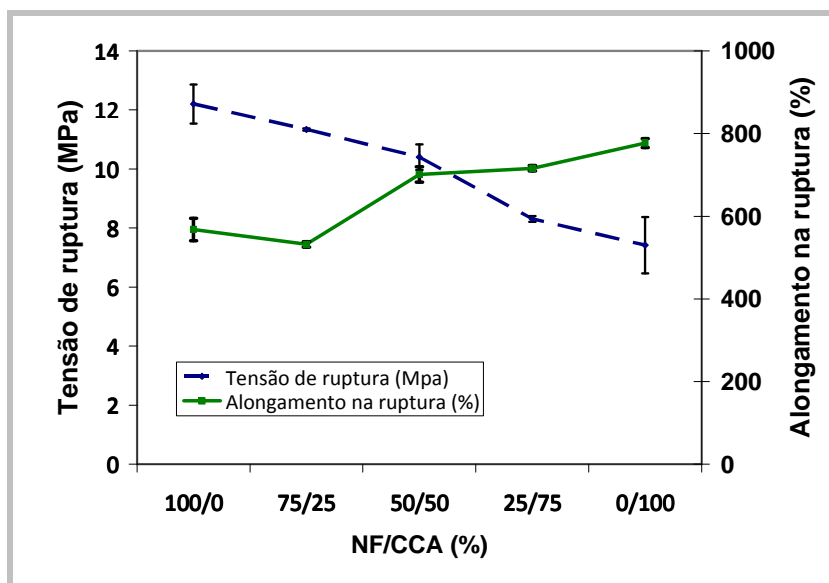


Figura 28. Variação da Tensão e do Alongamento na ruptura dos compostos em função da proporção das cargas usadas de NF/CCA.

Já o alongamento na ruptura apresenta o comportamento inverso, devido a um menor reforço exercido pelas cargas nos compostos. O composto 75/25 não teve sua tensão de ruptura incrementada, mas obteve o menor alongamento na ruptura. Os módulos também foram afetados pela substituição das cargas, conforme Tabela 3.

Tabela 3. Módulos a 100% e a 300% dos compostos em função da proporção das cargas usadas de NF/CCA.

NF/CCA	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
Módulo a 100%	1,46	1,45	1,1	0,98	0,8
Módulo a 300%	5,29	4,71	2,76	1,75	1,18

Resultados do ensaio de abrasão mostraram que a resistência à abrasão dos compostos foi prejudicada com o aumento gradual do teor de cinza de casca de arroz. O resultado é compatível com os outros ensaios mecânicos, que indica um baixo poder de reforço da cinza em comparação ao negro de fumo.

Este ensaio foi realizado somente para uma amostra. Assim, não foi possível obter um desvio padrão para o erro. Os corpos de prova para o composto 0/100 apresentaram o problema de rasgamento quando retirados do molde onde foram vulcanizados. Isso pode ter ocorrido devido à presença de muita umidade na carga associado ao baixo poder de reforço

da cinza. Com o corpo de prova rasgado, ele não atingiu a espessura mínima necessária para percorrer o percurso mínimo estabelecido por norma, desgastando completamente antes do mesmo.

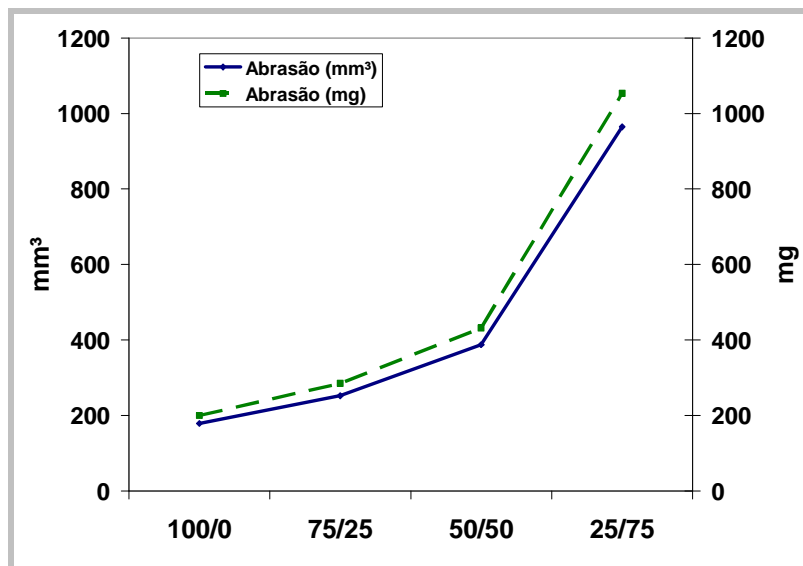


Figura 29. Desgaste por volume (mm³) e desgaste por massa (mg) para o ensaio de abrasão dos compostos em função da proporção das cargas usadas de NF/CCA.

O ensaio de deformação permanente por compressão, conforme a Figura 30, nos mostra que o composto 75/25 apresenta a menor deformação.

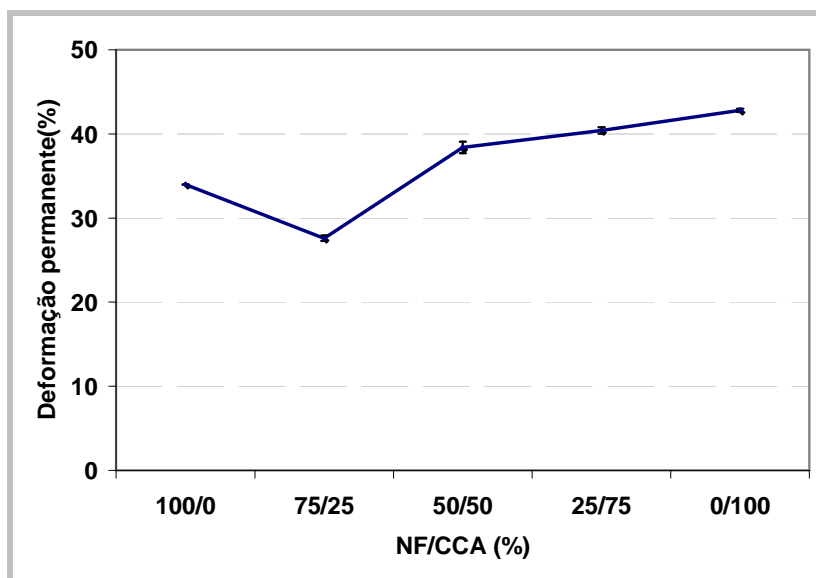


Figura 30. Deformação permanente por compressão dos compostos em função da proporção das cargas NF/CCA

Já a resistência ao rasgamento decai quase que linearmente com a gradual substituição do nefro de fumo pela cinza da casca de arroz, seguindo a mesma tendência da tensão de ruptura dos compostos. Esse comportamento pode ser observado na Figura 31.

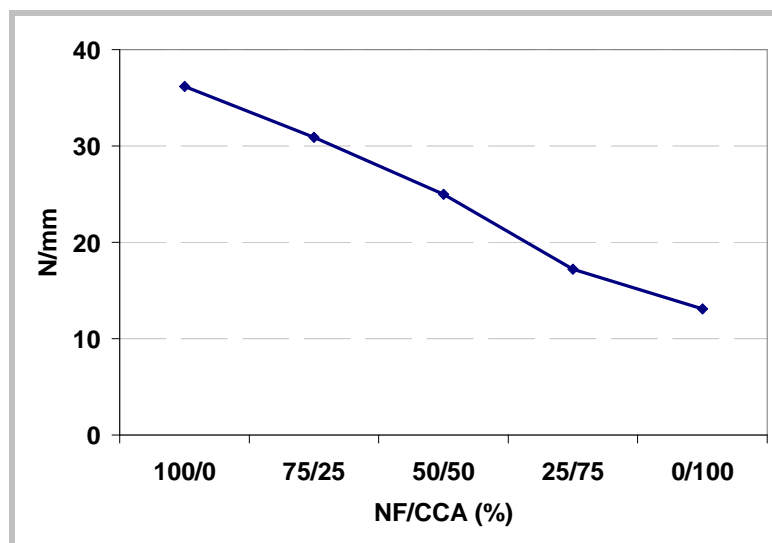


Figura 31. Resistência ao rasgamento em função da proporção das cargas usadas de NF/CCA

Considerações finais

A diminuição da ativação dos compostos, um menor platô de torque máximo nas curvas reométricas, a perda de propriedades mecânicas como redução na tensão de ruptura e no alongamento na ruptura, e o decréscimo na dureza, comprovam que o negro de fumo possui um poder reforçante muito maior do que a sílica oriunda da cinza da casca de arroz.

O negro de fumo, além de ser um agregado menor e, portanto, possuir uma área superficial maior, o que aumenta seu poder reforçante, possui uma interação maior de sua superfície com a borracha. Hidrogênio, oxigênio e enxofre combinados podem estabelecer interações químicas fortes entre a carga e o polímero. Essa interação restringe o movimento das cadeias poliméricas, fazendo com que aumente a resistência ao movimento.

Já a sílica proveniente da casca de arroz possui uma área superficial menor do que o negro de fumo e, portanto, um tamanho de partícula maior. Como o teor de umidade especificado pelo fabricante é alto, estima-se que a sílica oriunda da cinza seja hidrofílica, polar. A absorção de agentes de vulcanização pela umidade ligada à sílica preta pode ser um dos fatores que prejudicam seu comportamento como carga na borracha EPDM. O ajuste nas quantidades de enxofre e aceleradores incorporados poderia melhorar as propriedades dos compostos com a carga. Ainda, o polímero utilizado é apolar, portanto a sua interação química com esta carga é menor.

Pode ser observado que o aumento na incorporação do negro de fumo nos compostos causa aumento na resistência à tração, menor alongamento na ruptura, maior dureza, maior resistência à abrasão. Pôde-se observar também que a substituição de 25% do

negro de fumo por cinza de casca de arroz praticamente não alterou as propriedades mecânicas do vulcanizado. Já as condições e o tempo de processamento melhoraram com esta substituição.

No trabalho de Martins et al (24) foi constatado que, de fato, o grau de reforço atinge um limite com o gradual aumento do negro de fumo no composto, devido principalmente à dificuldade de se dispersar a carga, o que resulta na formação de aglomerados. A adição de 25% de cinza contribuiu para uma melhor dispersão do negro de fumo, dificultando a formação de aglomerados - que prejudicam as propriedades mecânicas - além de contribuir para um melhor processamento tanto na mistura dos componentes dos compostos quanto na vulcanização. O tempo de vulcanização também é menor, o que reduz os custos de produção.

6 - CONCLUSÃO

A cinza de casca de arroz não possui o poder reforçante do negro de fumo e não pode substituí-lo. Mesmo assim, sua aplicação em compostos de borracha se torna interessante à medida que, combinada com o negro de fumo, em quantidades moderadas, confere à borracha propriedades interessantes.

A cinza de casca de arroz provoca no composto uma maior fluidez durante o processamento, podendo ser utilizada como um agente auxiliar de processamento. Esta é a característica mais marcante do material.

Seu emprego na borracha é viável, uma vez que há uma grande disponibilidade de cinza de casca de arroz, vista ainda como resíduo inutilizável e que é poluidor quando disposto em local inadequado. Seu preço é muito inferior ao negro de fumo, à sílica e a outras cargas brancas; logo, seu emprego é atrativo também economicamente.

7 - SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar a influência do teor de carbono da cinza de casca de arroz nas propriedades da borracha, quando utilizada como carga.

Estudar a influência dos parâmetros de queima da casca de arroz nas características da cinza.

Investigar a adição de cinza de casca de arroz às borrachas sem variar a quantidade de negro de fumo.

Comparar o comportamento da cinza de casca de arroz como carga na borracha a outras cargas, como ao carbonato de cálcio e ao caulim.

Avaliar a influência do tamanho de partícula da cinza de casca de arroz nas propriedades da borracha, quando utilizada como carga.

Estudo da adição de agentes compatibilizantes a compostos de borracha com cinza de casca de arroz.

Estudar as características físicas e químicas da cinza da casca de arroz e sua interação química com polímeros.

Buscar outras aplicações para a cinza da casca de arroz e para a sílica dela proveniente.

8 - BIBLIOGRAFIA

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations; on line:
<http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>, acessado em 04 de abril de 2011.
2. Instituto Rio Grandense do Arroz; on line:
http://www.irga.rs.gov.br/uploads/anexos/1299787796Area_Producao_e_Produktividade.pdf - acessado em 04 de abril de 2011.
3. PIRES, T.C., et al. **Produção de Papel Compósito com Casca de Arroz para Aproveitamento da Biomassa Residual**. In: 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS MATERIAIS (CBECIMat), 15 A 19 de Nov. 2006, Foz do Iguaçu, PR. Anais eletrônicos. Foz do Iguaçu: CBECIMat, 2006.
4. HOUSTON, D. F., "Rice Hulls" in **Rice Chemistry and Technology**, American Association of Cereal Chemists, Inc., pp. 301-52, St. Paul, MN, USA.
5. HOFFMANN, R., et al. **Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte**. Universidade Federal de Santa Maria – Dep. de Eng. Química. Disponível em <http://www.ufsm.br/cenergia/artes_final.pdf>. Acesso: 04 de abril de 2011
6. Passador, F. R., Pessan, Luiz A. **Blendas de PVC/NBR por Processamento Reativo I: Desenvolvimento do Processo de Vulcanização – Dinâmica *in situ***. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 2, p. 80-84, 2007.
7. RODGERS, B. **Rubber Compounding: Chemistry and Applications**. 1ª ed - Marcel Dekker, Inc. – 2004, New York, U.S.A.

8. MARK, J.E., ERMAN B., EIRICH F.R., **Science and Technology of Rubber**. Elsevier Inc. – 3ª ed. - 2005
9. BHOWMICK A. K., STEPHENS, H. L. **Handbook of Elastomers**. 2ª ed. Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A.
10. HOFMANN W., **Rubber Technology Handbook**, Hanser, New York, 1989.
11. KRAMBEER, M. - **Rubber Compounding - advance course**, Schill and Seilacher, Hamburgo 1991.
12. KIRSCHBAUM, J. e JONES. F. E., **Profile of Cabot Carbon Blacks in Natural Rubber**, Technical Report RG-133, Carbon Black Division, Cabot Corporation.
13. STUDEBAKER, M. L., **Carbon Black and its Properties**, Phillips Chemical Company, Ohio, cap.5, p.2.)
14. **MANUAL FOR THE RUBBER INDUSTRY**, Development Section, Leverkusen, Bayer AG, 1993.
15. HOUSTON, D. F. **Rice: chemistry and technology**. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, p. 301-352, 1972.
16. GOVINDARAO, V. M. H. **Utilization of rice husk: a preliminary analysis**. Journal of Scientific and Industrial Research, v. 39, p. 495-515, sep. 1980.
17. COSTA, H. M., et. al., **Cinética de Vulcanização de Composições de Borracha Natural com Incorporação de Cinza de Casca de Arroz**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Vol. 3, nº2, pp. 102-106, São Carlos, Brasil.

18. ARAYAPRANEE, W. ; REMPEL, G.L. **A Comparison of the Properties of Rice Husk Ash, Silica, and Calcium Carbonate Filled 75:25 NR/EPDM Blends.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 110, p. 1165-1174, 2008
19. SAE-OUI, P.; RAKDEE, C.; THANMATHORN, P. - **Use of rice husk ash as filler in natural rubber vulcanizates: In comparison with other commercial fillers** - Journal of Applied Polymer Science, Vol. 83, Issue 11, p. 2485–2493, 2002
20. ARAYAPRANEE, W, Na-RANONG, N., REMPEL, G.L. - **Application of rice husk ash as fillers in the natural rubber industry** - Journal of Applied Polymer Science Vol. 98, Issue 1, p. 34–41, 2005.
21. ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H; PIEROZAZ, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros.** São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003. 332p. il.
22. LOVISON, V. M. H.; BRITO, K. J. S.; PACHECO, G. S. **Metrologia e ensaios básicos na indústria da borracha.** São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003. 332p. il.
23. MORTON, M. **Rubber Technology**, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
24. MARTINS, A. F. et al. **Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de policloropreno com negro de fumo.** Polímeros: Ciência e Tecnologia. Vol. 12, nº 3, pp. 147-152, São Carlos, 2002.