



Estudo da adição de cinza de casca de arroz em diferentes percentuais e tamanhos de partículas como carga em polipropileno

Guilherme Colle Nascimento¹, David Maccari Cechinel², Humberto Gracher Riella³, Márcio Antônio Fiori⁴

¹ Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAIsc em Criciúma (gcn@sc.senai.br)

² Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC (davidcechinel@hotmail.com)

³ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSC (riella@enq.ufsc.br)

⁴ Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC (mfi@unesc.net)

Resumo

Os pós minerais são muito aplicados em materiais poliméricos para melhorar suas propriedades mecânicas proporcionando novas aplicações. A cinza de casca de arroz – CCA é um resíduo sólido que tem sido utilizado para aumentar a rigidez do polímero. Este trabalho apresenta estudos de diferentes tamanhos de partículas de CCA aplicada em diferentes concentrações em polipropileno. Para estudar as propriedades mecânicas foram aplicadas técnicas de resistência ao impacto Charpy e resistência à tração uniaxial. A morfologia foi observada usando microscopia óptica. Os resultados mostraram que a CCA pode ser uma alternativa na incorporação de carga em polipropileno, uma vez que este é um resíduo gerado na produção do arroz, tornando assim o completo fechamento do ciclo de produção do cereal.

Palavras-chave: Cinza de casca de arroz, polipropileno, compósitos.

Área Temática: Resíduos Sólidos.

Abstract

The minerals powders are much applied on polymeric materials to better its properties and to promote new applications. The rice husk ash powder - RHS is a mineral compound has been applied on polymeric compounds to increase the stiffness. This work presents studies of different sizes of particles of RHS applied at different concentrations in polypropylene. To study the mechanical properties were applied techniques of Charpy Impact Resistance and Uniaxial Tensile Analysis. The morphology was observed using the optical microscope. The results showed that the CCA may be an alternative in the incorporation of mineral loads in polypropylene, since this is a waste product generated in the production of rice, thus the complete closure of the production cycle of the cereal.

Key words: rice husk ash, polypropylene, composites.

Theme Area: Solid waste.



1 Introdução

Como uma forma competitiva de permanecer no mercado, as indústrias buscam aperfeiçoar sua produção e viabilizar a fabricação de seus produtos através de novas formulações que utilizam matérias primas com menor custo. Estas matérias primas, quando realizado estudos preliminares para verificar sua aplicabilidade quanto às propriedades finais do produto, podem até mesmo ser resíduos do próprio processo da empresa ou de outros ramos industriais.

As cargas minerais têm como objetivo principal a redução dos custos do produto final, atuando como parte do volume do material final a ser obtido (CALLISTER, 2002). Outras características desta adição são o aumento do módulo elástico e o aumento da resistência à tração e compressão do polímero, em linhas gerais. Estas cargas podem ser, por exemplo, talco, farinha de sílica, carbonatos, entre outros materiais que podem até mesmo ser resíduos dos mais diversos ramos industriais (RABELLO, 2000).

A produção de arroz mundial está na ordem de 650 milhões de toneladas por ano (ARROZ BRASILEIRO, 2009), sendo que aproximadamente 23 % deste valor referem-se à casca, caracterizando-se como o cereal com maior percentual de casca, e aproximadamente 4 % refere-se à cinza (DELLA, 2005). Esta casca tendo um tratamento prévio adequado pode-se ter diversas aplicações industriais por apresentar elevado teor de sílica (SiO_2), sendo uma de suas aplicações o uso como carga em materiais poliméricos (DELLA, 2001). Tendo uma aplicação para este rejeito, estará fechado o ciclo produtivo do arroz, obtendo total aproveitamento da matéria prima proveniente da lavoura, já que o farelo, gérmen e outras partes já têm seu destino no mercado (FOLLETO, 2005).

No intuito de confrontar estas duas situações atuais em evidência, este trabalho propõe estudar o efeito físico-químico na incorporação de cinza de casca de arroz – CCA, resíduo sólido do processo de beneficiamento do arroz, como substituição a cargas minerais no polipropileno. Neste estudo, foram injetadas peças com diferentes percentuais e tamanhos de partículas de CCA, sendo utilizado um planejamento experimental fatorial 2^k . A caracterização da CCA foi realizada através da distribuição granulométrica de cada moagem e análise química. Por meio de ensaios de tração e impacto Charpy foram avaliadas as propriedades mecânicas do compósito.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Produção do arroz em casca

Paralelamente com o crescente aumento da população mundial, a produção de cereais e grãos para a alimentação segue a mesma tendência. Segundo dados de 2007 a população mundial está na ordem de 6,6 bilhões de habitantes, sendo que o Brasil apresenta-se em 5º colocado no ranking mundial, com 189 milhões de pessoas (POPULATION REFERENCE BUREAU, 2007). Logicamente, para manter a oferta de alimentos à população, se deve aumentar a produção, fato observado nos dados estatísticos de arroz mundial. No ano de 1961, a produção mundial de arroz com casca era na ordem de 215 milhões de toneladas, sendo que em 2007 este valor elevou-se para aproximadamente 650 milhões de toneladas (ARROZ BRASILEIRO, 2009). Este aumento com a evolução do tempo apresentou-se praticamente linear, conforme demonstrado na Figura 1a. Outro fato demonstrado nesta figura é a evolução da tecnologia e práticas de produção deste cereal com a evolução do tempo, pois a produtividade do mesmo apresentou-se também com comportamento praticamente linear. Devido a este aumento de tecnologia, a área demandada para a produção deste cereal não tende a apresentar-se no mesmo patamar de crescimento, pois analisando os dados estatisticamente, o aumento das áreas plantadas com a evolução do tempo apresenta-se com



um crescimento acentuado até a década de 1980, alterando o seu comportamento após esta década para um crescimento mais discreto com o decorrer do tempo, conforme demonstrado na linha contínua da Figura 1b.

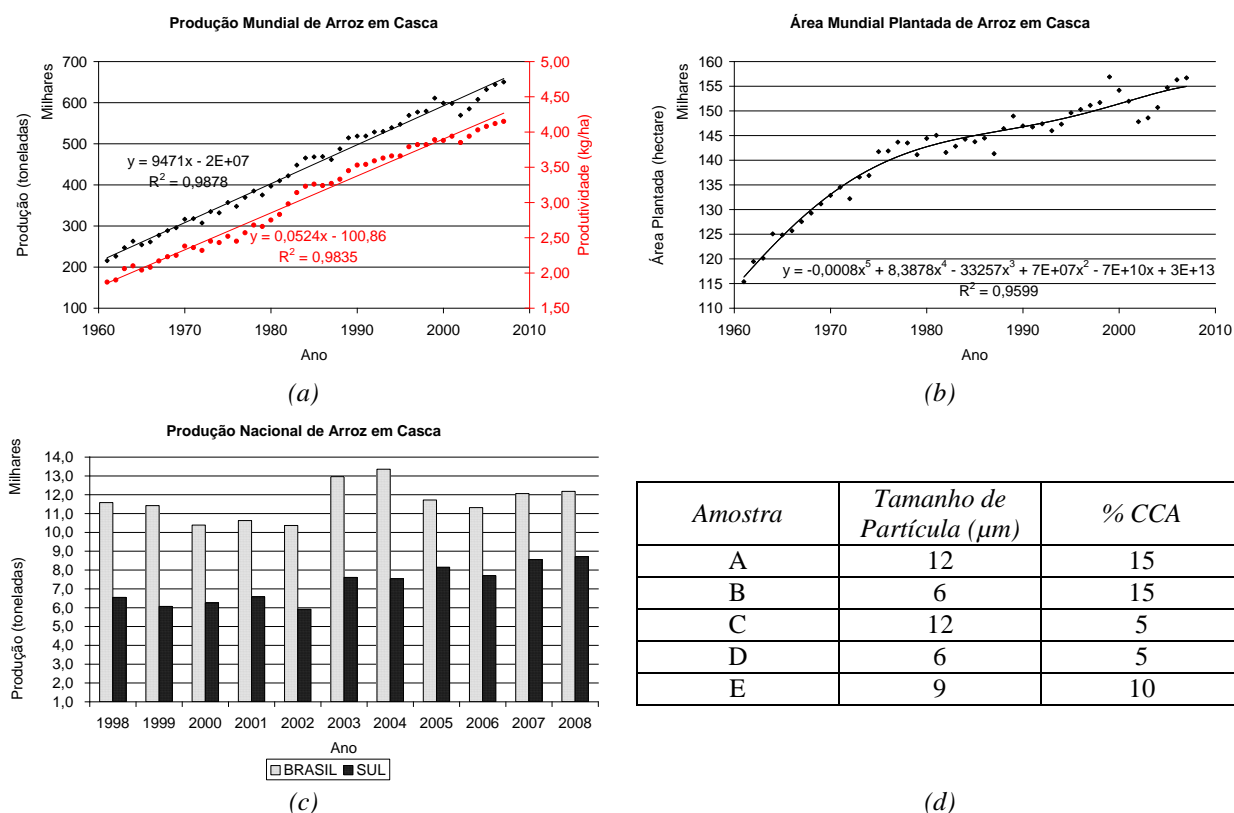


Figura 1 - (a) Produção mundial do arroz em casca; (b) Área mundial plantada de arroz em casca; (c) Produção nacional de arroz em casca. Fonte: Arroz Brasileiro. (d) Planejamento fatorial aplicado no estudo.

O Brasil apresentou uma produção de aproximadamente 12 milhões de toneladas em 2007 do arroz em casca, sendo que deste valor, 70,9 % refere-se à produção na região sul do país. Para o ano de 2008 estima-se que a produção situa-se muito próximo ao realizado em 2007, sendo que o percentual representante da região sul acresce para 71,5 %. A produção deste cereal no país desde 1998 oscila na faixa de 12 milhões de toneladas por ano, conforme pode ser visualizado na Figura 1c (ARROZ BRASILEIRO, 2009).

Considerando que dos principais cereais produzidos mundialmente, este se caracteriza como o maior produtor de casca, com aproximadamente 23 %, seguido do bagaço de cana de açúcar com 15 %, a palha de arroz com 14 %, folha do milho com 12 %, as folhas e o talo do girassol com 11 % e as folhas do trigo com 10 % de casca (DELLA, 2005), torna-se eminente uma aplicação para este resíduo sólido gerado, visto que anualmente cerca de 150 milhões de toneladas de casca de arroz são geradas no beneficiamento do grão. Há alguns anos atrás, quase a totalidade deste rejeito tinha como finalidade as lavouras e o fundo de rios, o que caracterizava um descarte prejudicial e criminoso (FOLLETO, 2005).

3 Metodologia Experimental

3.1 Caracterização da CCA

A cinza foi obtida por meio de doação de uma cooperativa de arroz da região sul de Santa Catarina, já em estado queimado. Em laboratório, esta cinza foi moída em moinhos do tipo periquitos (moagem excêntrica) de 1 L, com uma carga de bolas de alta alumina fixa de



(850 ± 5) g, em diferentes tempos de moagem a fim de obter os diâmetros médios que irão compor o planejamento fatorial, a saber, (6, 9 e 12) µm, conforme Figura 1d. Após moagem, a cinza foi colocada em estufa (110 ± 10) °C por um tempo de, no mínimo, duas horas para garantir a não adsorção de água.

Para a correta afirmação do tamanho de partícula obtido na moagem da CCA para a elaboração do planejamento fatorial, foi empregada a técnica de análise de tamanho de partícula via laser. O equipamento empregado foi o analisador de tamanho de partícula (marca CILAS, modelo 1064), com capacidade de medição de (500 a 0,04) µm, utilizando dois lasers para a realização da medida.

A técnica empregada para a verificação da análise química da CCA utilizada foi a Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Onda (WDXRF) (marca PHILIPS, modelo PW 2400) com tubos de Raios X de 3 kW com alvo de Ródio e sistema de análise sequencial (com goniômetro). Para a análise a amostra foi fundida, formando uma pérola, em uma proporção de 1:10 (amostra : tetraborato de lítio). A perda ao fogo foi realizada a 1000 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora.

3.2 Preparação dos corpos de prova

O composto formulado foi extrudado, empregando uma extrusora de laboratório (marca Orizon, modelo OZ-E-EX-t22), para a homogeneização e formação de pellets para posterior injeção. As temperaturas de extrusão foram: zona 1 (bico): 165 °C; zona 2: 175 °C; zona 3: 185 °C e zona 4: 185°C. Durante o processo foi empregado resfriamento em água à temperatura ambiente da mistura, sendo que após a peletização, o material foi colocado em estufa (60 ± 5) °C por no mínimo 24 horas para a secagem superficial.

Após, o material foi injetado em uma injetora (marca HIMACO, modelo LHS 150-80). As temperaturas de injeção foram: zona 1 (bico): 85 °C; zona 2: 165 °C; zona 3: 175 °C e zona 4: 175 °C. O valor de 85 °C com relação ao bico entende-se que em 85 % do tempo o banco de resistência esteve armado. O sistema de resfriamento utilizado para o molde de injeção foi água a uma temperatura ambiente, sendo que, o corpo de prova ficou confinado no molde por um período médio de 15 segundos. A geometria dos corpos de prova obtidos foi de acordo com a norma ABNT NBR 9622:1986.

3.3 Ensaios de caracterização do composto

Para a caracterização mecânica do composto preparado foi empregado o ensaio de tração, sendo realizado conforme a norma ABNT NBR 9622:1986, em uma máquina de ensaios universal (marca EMIC, modelo DL 20000 N), com velocidade de aplicação de deslocamento do travessão de 100 mm/min.

Outro ensaio empregado para caracterização mecânica foi o Impacto Charpy. Este ensaio relaciona-se com a tenacidade do material (CANEVAROLO, 2003). Para a execução deste, foi empregado um Impacto Charpy (marca EMIC modelo A.I.C 3), com a seleção do pêndulo de 2,7 J. A norma empregada para a realização dos ensaios foi a NBR 9564:1986, sendo empregado o corpo de prova do tipo 1, com entalhe tipo A.

Para a verificação das características da fratura nas amostras dos polímeros obtidos, utilizou-se a Microscopia Óptica – MO (marca Olympus, modelo SZX12), com capacidade de aumento de até 230 vezes. Este microscópio possuía acoplada uma câmera (marca Scion Corporation) para a aquisição das imagens.

Tabela 1 - Análise química da CCA.

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	P.F.
Teor (%)	0,86	0,63	1,16	3,09	0,68	4,79	86,37	2,10

MnO, Na₂O e TiO₂ apresentaram valores inferiores a 0,15 %.



4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização da CCA

Verifica-se nas distribuições de tamanho de partícula que a característica de moagem apresentada pelo moinho periquito concentra-se na redução principalmente do material grosseiro representado na curva, não tendo efeitos significantes na fração fina das mesmas. Com 3 minutos de moagem a distribuição apresenta-se monomodal, Figura 2a, tendo um diâmetro médio de partícula de 12,07 μm , sendo que com a evolução do tempo torna-se bimodal, com diâmetro médio de 6,69 μm , Figura 2c, evidenciando a baixa interação com as partículas finas da cinza. No tempo de 5 minutos de moagem, Figura 2b, o diâmetro médio das partículas foi de 9,13 μm .

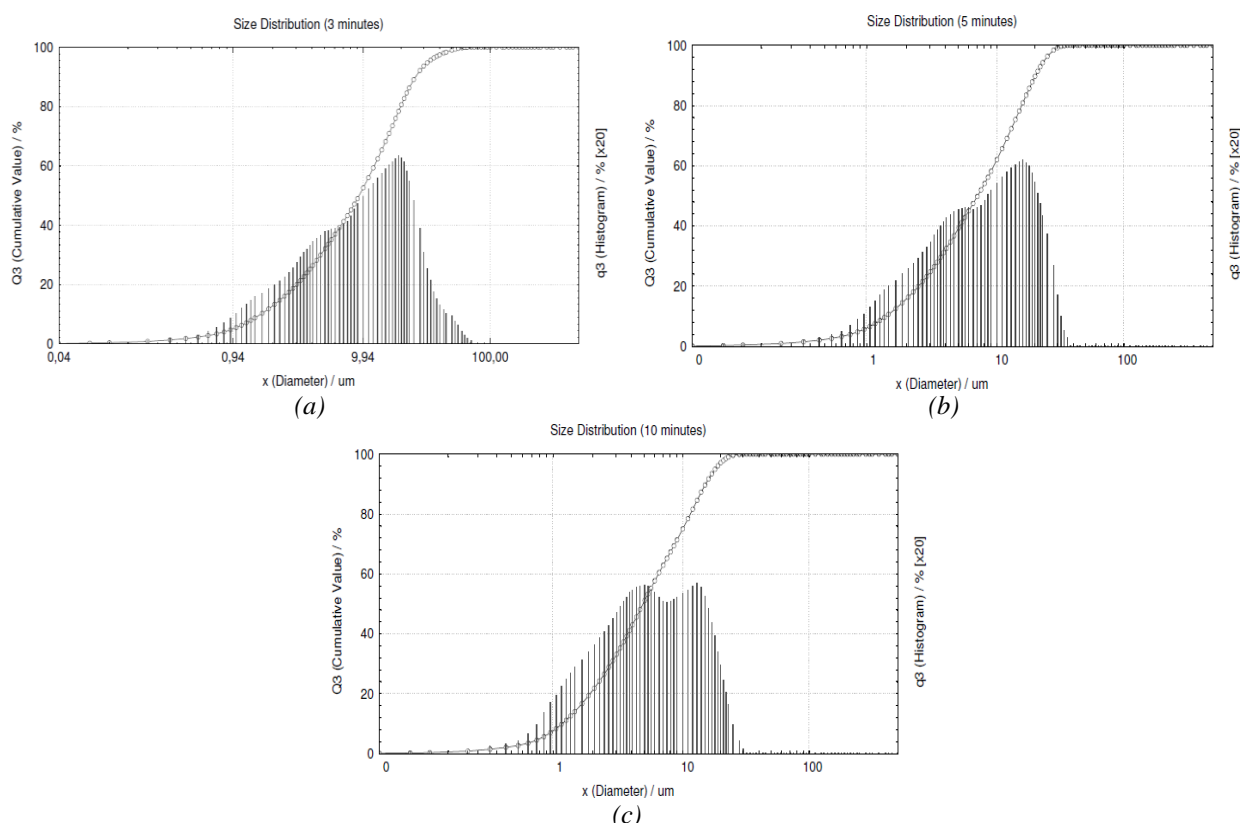


Figura 2 - Distribuição de tamanho de partícula. (a) 3 minutos de moagem, (b) 5 minutos de moagem e (c) 10 minutos de moagem. Fonte: O autor.

A análise química da CCA é apresentada na tabela 1. Verifica-se que o elemento com maior percentual na análise química é o dióxido de silício (SiO_2) com 86,37 %, elemento químico que é predominante na casca de arroz após calcinação. Verifica-se que o valor de perda ao fogo, a saber, 2,10 %, considera-se relativamente baixo, tendo este valor relação com o carbono residual na CCA. Por este motivo a CCA foi empregada sem tratamento térmico em laboratório. Os valores consideráveis de K_2O e P_2O_5 são explicados por serem elementos tradicionais na adubação e correção do pH do solo para o plantio. Os demais elementos também estão presentes no solo, mantendo a contaminação da cinza mesmo após o processo de queima desta. Vale ressaltar que esta cinza não sofreu nenhum tipo de tratamento, excluindo a moagem. Este fato faz com que o valor de SiO_2 não seja tão elevado como constatado na bibliografia.



4.2 Caracterização do composto

Os resultados representam que conforme ocorre o aumento do percentual de cinza incorporado ao polímero, a tensão de escoamento e tensão máxima tende a diminuir seus valores. Esta redução para a tensão de escoamento torna-se significativa com o percentual de cinza adicionada, enquanto que a tensão máxima torna-se significativa com o percentual de cinza, o tamanho de partícula desta e a interação de uma variável sobre a outra, analisados estatisticamente segundo os testes empregados, a saber, teste t, teste f e teste p. Esta redução pode ser explicada pelos vazios gerados no processo de injeção que está associada à quantidade de carga adicionada à mistura, conforme se confirma com as micrografias ópticas apresentadas na Figura 4. Os gráficos ilustrando o comportamento da tensão máxima e de escoamento com as variáveis empregadas estão apresentados na Figura 3a e Figura 3b respectivamente.

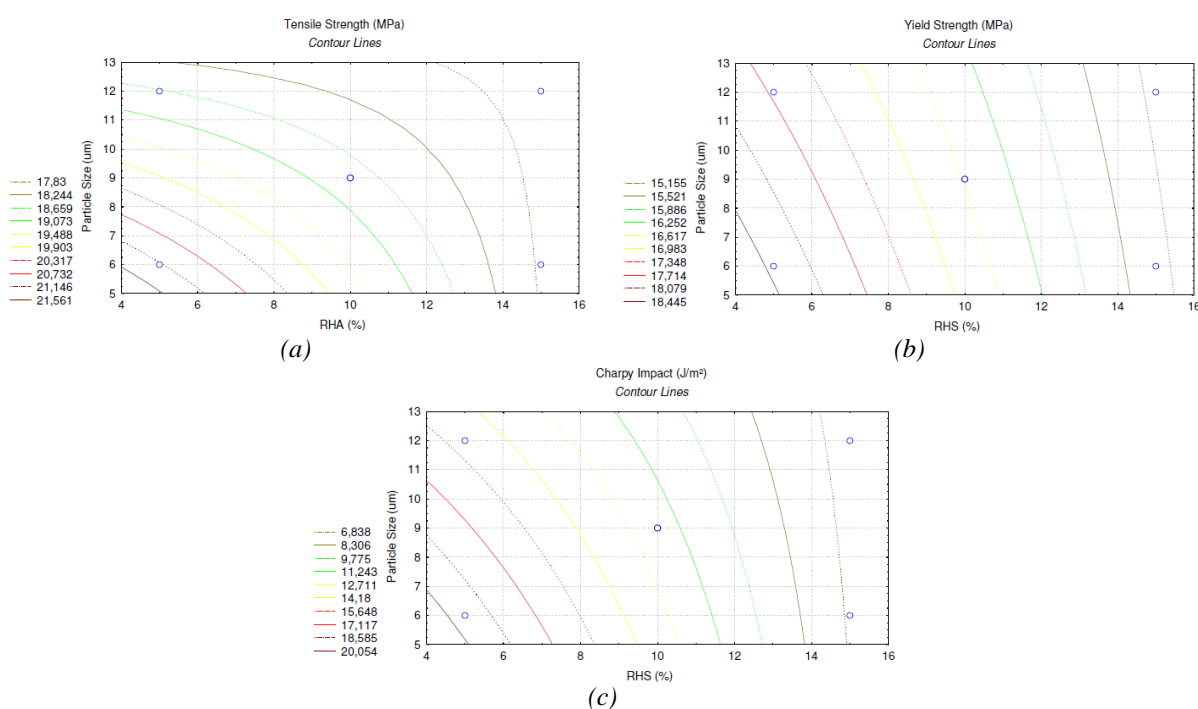


Figura 3 - Gráficos de linhas de contorno para a (a) tensão máxima, (b) tensão de escoamento e (c) impacto Charpy.

Estes defeitos (vazios), evidenciados na Figura 4c, podem ser oriundos do processo de injeção como, por exemplo, o molde não é o ideal, sistemas de canais de alimentação, etc. Outro fator que pode estar contribuindo é a alteração no comportamento reológico do polímero onde, por exemplo, a viscosidade pode estar sendo afetada de tal forma que não possibilite tempo necessário para a desgaseificação durante a injeção das peças, sendo que ocorre resfriamento das peças com o aprisionamento de bolhas de ar, geradores dos vazios. Outra possibilidade também é a formação de dióxido de carbono (CO_2) através do carbono residual da CCA, porém esta é pouco provável devido a três fatores como: temperatura baixa para tal fenômeno, pouca disponibilidade de oxigênio no processo em questão (pois a cinza está dispersa na matriz de polipropileno) e, pequena quantidade de carbono (visto que a CCA apresentou perda ao fogo de 2,10 %). Este fato pode ocorrer, pois a cinza não foi calcinada para o estudo.

Com relação à deformação total apresentada pelos compostos estudados, observa-se que a adição da CCA ao polímero proporciona a redução do alongamento. Porém, de acordo com os testes estatísticos empregados, este efeito não é significativo. Analisando os valores de



módulo de elasticidade, verifica-se que o comportamento apresenta uma tendência de redução com o acréscimo de CCA, porém, este efeito não é significativo estatisticamente conforme os testes empregados. Verifica-se também o alto valor para o desvio padrão obtido neste ensaio, provavelmente devido aos vazios formados aleatoriamente nas misturas de CCA/Polipropileno. Confrontando os valores dos compostos obtidos experimentalmente (na ordem de 2200 MPa) com o polímero virgem ($1527 \pm 65,4$ MPa), há um grande incremento na rigidez destes compostos (na ordem de 50 %), visto que, o módulo de elasticidade é comumente empregado como uma estimativa da rigidez do polímero. Esta característica atrelada aos valores obtidos para a tensão de escoamento das misturas C e D (respectivas a 5 % de CCA, tamanho de partícula de 12 μm e 6 μm respectivamente), a saber, (17,9 e 18,6) MPa respectivamente e, para a tensão máxima destas mesmas, a saber, (18,5 e 21,0) MPa, indicam a potencialidade do emprego destas condições em situação real de processamento. Corroborando com estes resultados existe um estudo preliminar onde foi adicionada esta mesma CCA em manípulo de torneira, obtendo resultados satisfatórios como a redução do tempo de resfriamento das peças injetadas em aproximadamente 32 % com estabilidade dimensional inalterada (ZANINI, 2008).

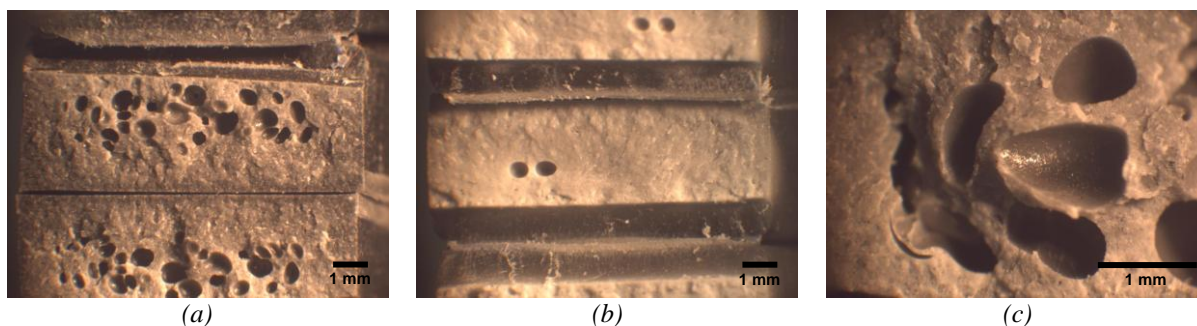


Figura 4 - Micrografias dos corpos de prova de impacto Charpy. (a) Amostra A; (b) Amostra C; (c) Amostra B com destaque dos vazios gerados.

Na caracterização das misturas em impacto Charpy, os valores também apresentaram uma redução com o incremento de CCA. A adição de CCA é a única variável significativa neste ensaio conforme os testes estatísticos empregados. Comparado com o polipropileno virgem, valores que novamente apresentam destaque são os demonstrados pelas composições C e D, pois, apresentaram uma redução na ordem de 40 %, enquanto que as demais formulações a redução apreciada está na faixa de 70 %. O gráfico que demonstra a variação do impacto Charpy com as variáveis está demonstrado na Figura 3c.

5 Conclusões

A cinza de casca de arroz que se trabalhou neste estudo apresentou qualidade satisfatória, visto que, sem nenhum tratamento prévio como calcinação ou tratamento químico o valor do teor de sílica (SiO_2) resultou em 86,37 %, tendo uma perda ao fogo na ordem de 2,10 %. Este valor de perda ao fogo justifica a não calcinação deste material, economizando assim no processamento deste, entendendo-se que o seu processo de queima está satisfatório.

Existe grande dispersão da CCA na matriz polimérica, porém, a existência de vazios possivelmente atrelados à formação de gases aprisionados afetam negativamente nas propriedades mecânicas.

Os pontos estudados que apresentaram resultados satisfatórios foram as amostras C e D. Isto porque os valores de tensão de escoamento, tensão máxima e impacto Charpy foram os que menos decresceram comparados ao polímero virgem, sendo que o módulo de elasticidade obteve grande incremento, em torno de 50 %, comparado com o mesmo material.



Esta característica torna-se de grande importância para a indústria, pois promove novas aplicações ao polímero estudado, paralelamente com a redução no custo de produção pela incorporação de um resíduo sólido.

6 Agradecimentos

Os autores agradecem a todos envolvidos no processamento destes materiais no Laboratório de Processamento de Materiais Poliméricos e Compósitos – LAPRO, situado na Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como também pelo Projeto PIC-170 aprovado desta instituição; Ao SENAIsc em Criciúma pela realização dos ensaios de caracterização da CCA e dos compostos estudados.

Referências

Arroz brasileiro <<http://www.arroz.agr.br/site/estatisticas/html/tab201.htm>>. Acesso em 13/02/09.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 9564:1986*. Plásticos Rígidos – Determinação da Resistência ao Impacto Charpy.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 9622:1986*. Plásticos – Determinação das Propriedades Mecânicas à Tração.

CALLISTER Jr., W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª ed., Rio de Janeiro : LTC, 2002, 589 p.

CANEVAROLO Jr., S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo : Artliber, 2003, 448 p.

DELLA, Viviana Possamai; KÜHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. Caracterização da 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.

DELLA, Viviana Possamai; KÜHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica. *Cerâmica Industrial*, v. 10, n° 2, p. 22-25, 2005.

FOLETTTO, Edson Luiz; HOFFMANN, Ronaldo; HOFFMANN, Rejane Scopel; JÚNIOR, Utinguassé Lima Portugal; JAHN, Sérgio Luiz. Aplicabilidade das Cinzas da Casca de Arroz. *Química Nova*, São Paulo, v. 28, n° 6, p. 1055-1060, 2005.

RABELLO, M. S. *Aditivção de Polímeros*. São Paulo : Artliber, 2000, 242 p.

ZANINI, Lucas Crotti. *Adição de Carga Mineral em Peças de Polipropileno Injetadas*. 2008. 53 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

POPULATION REFERENCE BUREAU. *World Population Data Sheet*. 2007.