

Uso da Cinza da Casca de Arroz como Carga em Matrizes de Poliamida 6 e Poliamida 6.6

Waldir P. Ferro, Leonardo G. A. e Silva
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN, SP

Hélio Wiebeck
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP

Resumo: Este trabalho avalia a utilização da cinza da casca de arroz como carga estrutural em poliamida 6 e poliamida 6.6. Estas matrizes poliméricas são importantes plásticos de engenharia com aplicações em várias áreas. Fez-se uma comparação das propriedades mecânicas de resistência à tração, resistência à flexão, resistência ao impacto e a propriedade térmica de fio incandescente entre compostos de poliamida 6 e poliamida 6.6, com 30% de cinza da casca de arroz, e compostos de poliamidas com 30% de talco. Os resultados das propriedades mecânicas e térmica mostraram um comportamento semelhante entre as poliamidas com 30% de cinza da casca de arroz e as poliamidas com 30% de talco. Assim sendo, o uso da cinza da casca de arroz é uma alternativa viável para a substituição do talco como carga, como foi comprovado ao confeccionar um conector elétrico injetado com poliamida 6.6 com 30% de cinza da casca de arroz. Portanto, este trabalho contribui para a diminuição de um problema ambiental, possibilitando o uso da cinza da casca de arroz em processos industriais.

Palavras-chave: Cinza da casca de arroz, poliamida 6, poliamida 6.6, carga.

Study of the use of Rice Husk Ash as Filler in Polyamide 6 and Polyamide 6.6 Matrices

Abstract: This work evaluates the technical viability of the use of rice husk ash as filler in polyamide 6 and polyamide 6.6 which are one of the main engineering plastics with applications in several areas. A comparison was made among the mechanical properties of tensile strength, flexural strength, impact strength and the thermal property of glow wire of polyamide 6 and polyamide 6.6 compounds with 30% of rice husk ash and the compounds of these polyamides with 30% of talc. The results of mechanical and thermal properties showed a similar behavior among the polymeric matrices of polyamide with 30% of rice husk ash and 30% of talc. This was verified by the manufacturing of an electric connector injected with polyamide 6.6 with 30% of rice husk ash. Thus, the use of rice husk ash is a viable alternative for the substitution of talc as filler. So, this work contributes for minimizing an environmental problem by enabling the use of rice husk ash in productive processes.

Keywords: Rice husk ash, polyamide 6, polyamide 6.6, filler.

Introdução

Para atender uma demanda de produtos cada vez maior são desenvolvidos novos processos visando o aumento da produtividade e a respectiva redução de custos, exercendo uma pressão cada vez maior sobre o meio ambiente uma vez que para se obter as matérias-primas necessárias à produção desses bens de consumo o homem é obrigado a interferir diretamente na natureza.

O alarme sobre o impacto das atividades antrópicas sobre o meio ambiente foi dado fazendo com que as empresas instituísem a estratégia da “atuação responsável” visando reduzir o impacto ambiental das atividades industriais^[1].

Nessa linha, os órgãos de pesquisa têm uma participação fundamental na prospecção de novos processos que visam reaproveitar e ou reciclar os resíduos provenientes não só dos processos industriais como os gerados na agricultura e na sociedade civil em geral.

Neste sentido, este trabalho procura dar uma contribuição para o aproveitamento da casca de arroz usando sua cinza em processos industriais, um resíduo agrícola que traz sérios transtornos ao meio ambiente quando descartado sem os controles adequados, e com grande quantidade gerada por essa cultura em todo o mundo.

Dentre os processos industriais, o desenvolvimento de novos plásticos, blendas, compostos e compósitos têm um

papel de destaque. Devido a sua fácil processabilidade, boa resistência mecânica, boa resistência à temperatura e ciclos produtivos cada vez menores permite a produção em escala de peças e componentes que até então eram produzidos em metal, com maior produtividade e custos reduzidos^[2].

Sendo os principais termoplásticos de engenharia, em termos de volume de material consumido mundialmente para estas aplicações, as poliamidas (PA 6 e PA 6.6) devem esta posição à combinação excelente de boas propriedades físicas e mecânicas, que incluem grande resistência à abrasão, coeficiente de atrito baixo, resistência ao impacto e resistência a solventes^[3]. Devem também ao seu custo relativamente competitivo em virtude da grande capacidade de produção mundial dos seus monômeros, fabricados principalmente para atender o grande consumo das fibras têxteis. A área de aplicações dos diversos tipos de PA 6 e PA 6.6 não modificados/reforçados é bastante ampla, apresentando aplicações de engenharia tais como na indústria automobilística (principal área de consumo da PA 6.6 nos EUA), indústria elétrica (principal área de consumo da PA 6 na Europa), indústria de construção e móveis e na engenharia mecânica leve e de precisão.

Paralelamente ao desenvolvimento de novos materiais são elaboradas novas cargas com o objetivo de proporcionar a esses polímeros melhor estabilidade dimensional, melhores propriedades de resistência elétrica, mecânica e ao calor, entre outras.

Os materiais mais utilizados para propiciar as características mencionadas anteriormente são as fibras de vidro e de carbono, as cargas minerais (CM) como o carbonato de cálcio precipitado, o talco e a micro esfera de vidro.

As cargas minerais são substâncias que alteram a resistência a altas e baixas temperaturas. Além disso, proporcionam ótima estabilidade dimensional (diminuição da contração na moldagem) e diminuição na absorção de água. Devido ao seu preço relativamente baixo, pode reduzir custos, dependendo da percentagem utilizada na composição da resina^[4,5].

O talco com grandes aplicações na indústria automobilística, mecânica e eletrônica, confere estabilidade dimensional superior ao produto acabado. Além disso, reduz a absorção de água e a contração na moldagem, aumentando a resistência à deflexão térmica. Tem a desvantagem de alterar o acabamento superficial da peça. O talco é adicionado aos termoplásticos por simples mistura mecânica, pois existem agentes de ligação (silanos) que servem como ponte entre o talco e o polímero, melhorando muito o desempenho do produto acabado^[4-8].

A casca de arroz (CA) é um revestimento ou capa protetora formada durante o crescimento dos grãos de arroz. Removidas durante o refino do arroz, estas cascas possuem baixo valor comercial, pois o SiO₂ e as fibras contidas não possuem valor nutritivo e por isso não são usadas na alimentação humana ou animal^[9]. Há alguns anos, quase todo esse material ia parar nas lavouras e fundo de rios, num descarte prejudicial e criminoso. Na indústria do arroz tem-se, como

subproduto mais volumoso, as cascas, as quais poderiam ser aproveitadas de diversas maneiras. Uma das aplicações é sua queima em termoelétrica para geração de energia produzindo cinza como resíduo.

A combustão da CA gera cinzas com formas estruturais variáveis (amorfa e/ou cristalina) que dependem tanto do tipo de equipamento e queima usado (processo artesanal a céu aberto, grelhas, processo industrializado por leito fluidizado com ou sem controle da temperatura), como do tempo e da temperatura de queima, a CA queimada em condições controladas (temperatura máxima de 1000 °C), ao atingir 800 °C com um patamar de queima de duas horas, gera cinza residual constituída de sílica em forma cristalina de quartzo. Para temperaturas no intervalo de 450 a 700 °C, com patamar de três a quatro horas, obteve-se sílica no estado amorfo.

A sílica amorfa é um material de fácil moagem e, quando moída é altamente reagente. Suas propriedades principais são a baixa condutividade térmica e a elevada resistência ao choque térmico. Desta forma é um componente desejável na composição de produtos cerâmicos como refratários e isolantes térmicos, que sofrerão intensa ação do calor e variação brusca de temperatura^[9,10].

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o uso da cinza da casca de arroz (CCA) como uma carga, já que ela é constituída em 96% de dióxido de silício e compará-la com o talco que é a carga mineral mais utilizada para conferir estabilidade dimensional de peças injetadas com este composto.

Essa comparação foi feita a partir da elaboração de compostos formados por 30% de cinza da casca de arroz refinada e poliamidas 6 (PA 6) e 6.6 (PA 6.6) respectivamente, e os formados por 30% de talco e poliamidas 6 (PA 6) e 6.6 (PA 6.6) respectivamente, medindo as suas propriedades mecânicas de resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto e a propriedade térmica de fio incandescente, teste voltado para a aplicação de produtos da indústria de componentes elétricos.

Vale salientar que este trabalho é inédito não havendo estudos sobre o tema estudado com poliamidas. Existem alguns trabalhos em que se usa a cinza da casca de arroz como carga em polímeros e em outros materiais^[11-15].

Materiais e Métodos

A poliamida 6 e poliamida 6.6 utilizadas na realização deste trabalho foram fornecidas pela Radici Plastics Ltda., e a casca de arroz para a produção da cinza foi proveniente de beneficiadores de arroz da região de São José do Rio Pardo, no Estado de São Paulo.

O processo de queima da casca inteira foi realizado em duas fases. Na primeira fase, a casca foi aquecida em um forno, a uma temperatura entre 300 e 350 °C, e foi mantida assim por 40 minutos para a volatilização de toda água e hidrocarbonetos. Só após a eliminação de todos os voláteis, a temperatura foi elevada a 600 °C por uma hora ou até completar-se a combustão, assim, obteve-se uma cinza

de cor negra. Esta cor negra é devido à presença de carbono residual. Após o tratamento térmico para redução da matéria orgânica presente na CA a cinza foi moída para reduzir o tamanho das partículas e aumentar a área superficial^[8,9].

Foram injetados corpos-de-prova para caracterização dos compostos de PA 6 e PA 6.6 utilizando como carga 30% de talco e 30% de cinza da casca de arroz.

A técnica utilizada para obtenção das porcentagens dos componentes da cinza da casca de arroz foi a difração de raio X.

As propriedades mecânicas analisadas foram:

- Resistência ao impacto Izod com entalhe seguindo a norma ASTM D 256;
- Resistência à tração seguindo a norma ASTM D 638; e
- Resistência à flexão seguindo a norma ASTM D 790.

A propriedade térmica analisada foi:

- Fio incandescente de acordo com a norma NBR 6272/1980 (750, 850 e 960 °C) com corpos-de-prova de 3,0 mm.

Também foram determinados o teor de carga e de umidade das amostras estudadas

Após a caracterização destes materiais, selecionou-se a amostra de poliamida 6.6 com 30% de cinza da casca de arroz para injetar e, posteriormente, confeccionar um conector elétrico para indústria automobilística.

Tabela 1. Composição da cinza da casca de arroz.

Composição	Porcentagem (%)
SiO ₂	91,89
Al ₂ O ₃	0,09
Fe ₂ O ₃	0,06
CaO	0,52
MgO	0,33
K ₂ O	1,50
P ₂ O ₅	0,25
SO ₃	0,06
TiO ₂	0,00
MnO	0,25
Cl	0,01
Rb ₂ O	0,01
Co ₃ O ₄	0,05
PF	4,80
Outros	0,19
TOTAL	99,81

Tabela 2. Propriedades mecânicas das PA 6 e PA 6.6 com talco e cinza da casca de arroz.

Propriedades	PA 6 30% talco	PA 6.6 30% talco	PA 6 30% CCA	PA 6.6 30% CCA
Resistência à tração (MPa)	58 ± 5	67 ± 6	63 ± 6	65 ± 5
Resistência à flexão (MPa)	114 ± 14	123 ± 9	101 ± 13	114 ± 10
Resistência impacto (J/m ²)	33 ± 2	34 ± 3	31 ± 3	32 ± 3
Teor de carga (%)	30 ± 2	31 ± 3	30 ± 2	28 ± 3
Teor de umidade (%)	0,11 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,08 ± 0,02	0,10 ± 0,02

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentadas as porcentagens dos componentes da cinza da casca de arroz utilizada neste trabalho.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos ensaios mecânicos e os teores de carga e umidade das amostras de PA 6 e PA 6.6 com 30% de talco e 30% de CCA.

Os valores apresentados na Tabela 2 representam a média dos resultados obtidos conforme o número de corpos-de-prova previstos nas normas utilizadas.

Comparando os resultados das propriedades mecânicas obtidos com os dois tipos de carga (talco e cinza da casca de arroz), pode-se observar que os resultados foram parecidos o que por si só credencia a carga de cinza da casca de arroz como alternativa para o processo.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados do ensaio de fio incandescente dos dois tipos de poliamidas estudadas com talco e cinza da casca de arroz.

Quanto ao ensaio térmico de fio incandescente as poliamidas com 30% de cinza da casca de arroz tiveram um comportamento similar quando da utilização de talco, porém com uma vantagem, não gotejou quando em contato com a fonte de calor intensa, fato este não ocorrido com o talco. Essa propriedade é importante porque o talco é usado em compostos formulados com retardante de chama para dificultar o gotejamento do polímero. Como as poliamidas com CCA não gotejaram é provável que a sua utilização nesses tipos de compostos seja melhor que o talco, pois irá dificultar por um tempo maior o gotejamento do polímero.

Com relação ao ensaio de teor de carga, os corpos-de-prova injetados com PA 6 e PA 6.6 com 30% de CCA ao serem incinerados mantiveram o valor de 30% como resíduo, o que dá um indício de que, apesar do material ser escuro, não tem carbono livre o que sugere a formação de carbeto quando da queima da casca de arroz para obtenção dessa cinza.

Tabela 3. Propriedade térmica de fio incandescente da PA 6 e PA 6.6 com talco e cinza da casca de arroz.

Composto	Fio incandescente		
	750 °C	850 °C	960 °C
PA 6 30% talco	R	NR	NR
PA 6.6 30% talco	R	NR	NR
PA 6 30% CCA	R	NR	NR
PA 6.6 30% CCA	R	NR	NR

Obs: R (resiste); e NR (não resiste).



Figura 1. Conector elétrico automotivo na sua vista superior e lateral, injetado com PA 6.6 com 30% CCA.

Na Figura 1 é mostrado um conector elétrico para indústria automobilística injetado com PA 6.6 com 30% de cinza da casca de arroz.

Na confecção da peça foi observado um fator importante em relação à injeção da poliamida 6.6 com 30% de cinza da casca de arroz, que foi uma melhor fluidez, proporcionando uma injeção mais fácil e obtenção de uma peça de aspecto excelente, como foi o caso deste conector que possui paredes finas tipo colméias.

Quanto à injeção das poliamidas formuladas com esses dois tipos de carga, a CCA levou vantagem porque o talco costuma subir para a superfície da peça injetada provocando manchas que comprometem o aspecto visual da injeção. Como a CCA é negra esse efeito indesejado, não é percebido.

Conclusão

Com os resultados obtidos neste trabalho pode-se afirmar que a cinza da casca de arroz mostrou ser uma alternativa interessante para ser usada como carga. O seu comportamento foi semelhante ao talco, e em algumas condições, até melhor. A peça injetada usando a poliamida 6.6 e como carga a cinza da casca de arroz apresentou um aspecto visual e estrutural perfeito.

O uso da cinza da casca de arroz como carga possibilitará o barateamento do produto, pois esta matéria-prima hoje em dia é um resíduo das termoelétricas que queimam a casca de arroz para gerar energia, dando um destino nobre a esse resíduo que atualmente é descartado no meio ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Radici pelo fornecimento das amostras de poliamidas, a FAPESP e ao CNPq.

Referências Bibliográficas

1. ROSE, R. - "A gestão empresarial e a questão ambiental", (2004) (<http://www.reciclagem.net>), (acessado em março de 2005).

2. PLÁSTICO INDUSTRIAL - "Dana Amplia Produção de Autopeças em Termoplásticos no Brasil", Aranda Editora Técnica Cultural Ltda., II, 18, (2000).
3. RADICI NOVACIPS - "Polyamides, Properties and Resistance to Chemicals Agents", Bergamo, Italy, (2001).
4. Saechtling, H. - "Manuale delle Materie Plastiche", Tecnico Nuove, Edizione Italiana, Milano, (1996).
5. Ascitti, S. A. - "Apostila Poliamida 6 e 6.6, Produção e Transformação", Petronyl, (1997).
6. Wiebeck, H.; Borrelly, D. F.; Xavier, C.; Santos, P. S.; Ascitti, S. A. & Corrêa, M. P. - J. Chem. Eng., **15**, p.406, (1998).
7. Baker, R. A. & Weber, K. E. - "Introduction to fillers", in: Modern Plastics Encyclopedia, McGraw Hill, New York (1989).
8. Godlewski, R. E. & Heggs, R. P. "Coupling agents", in: Thermoplastic Polymer Additives, Lutz Jr., J. T. (ed.), Marcel Dekker Inc., New York (1989).
9. Della, V. P. - "Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir da cinza de casca de arroz", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, (2001).
10. Souza, M. F.; Batista, P. S. & Liborio, J. B. L. - "Processo de Extração da Sílica Amorfa Contida na Casca e na Planta do Arroz", (1999), Patente: Privilégio de Inovação n.PI9903208, 30 de Junho de 1999 (Depósito).
11. Fuad, M. Y. A.; Ismail, Z.; Ishak, Z. A. M. & Omar, A. K. M. - Eur. Polym. J., **31**, p.885 (1995).
12. Kumar, R. N.; Voon, B. H.; Rozman, H. D.; Abusamash, A. & Bauer, F. - Int. J. Polym. Mat., **53**, p.659 (2004).
13. Sae-Oui, P.; Rakdee, C. & Thanmathorn, P. - J. Appl. Polym. Sci., **83**, p.2485 (2002).
14. Sereda, L.; Lopez-González, M. M.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R.; Furtado, C. R. G. & Riande, E. - Polymer, **44**, p.3085 (2003).
15. Cisse, I.; Jauberthie, M.; Temimi, M. & Laquebe, M. - Indian Concrete J., **72**, p.241 (1998).

Enviado: 05/12/06

Reenviado: 14/05/07

Aceito: 21/05/07