

**UNIVERSIDADE SANTO AMARO**  
**Curso de Engenharia Química**

**Enzo Ferraro**

**VIABILIZAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE CINZA DA CASCA DE ARROZ EM  
ADESIVO A BASE DE POLÍMERO TERMINADO EM SILANO**

**São Paulo**

**2020**

**Enzo Ferraro**

**VIABILIZAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE CINZA DA CASCA DE ARROZ EM  
ADESIVO A BASE DE POLÍMERO TERMINADO EM SILANO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Santo Amaro – UNISA, como requisito parcial para obtenção do título Bacharel em Engenharia Química Orientador Prof. Me. Cláudio Monico Innocêncio.

**São Paulo**

**2020**

F43v Ferraro, Enzo

Viabilização da utilização de cinza de casca de arroz em adesivo a base de polímero terminado em silano / Enzo Ferraro. – São Paulo, 2020.

59 f.: il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química)  
– Universidade Santo Amaro, 2020.

Orientador(a): Prof. Me. Cláudio Monico Innocêncio

1. Adesivo. 2. Adesão. 3. Resíduo. 4. Reutilização. 5. Viabilidade. I.  
Innocêncio, Cláudio Monico, orient. II. Universidade Santo Amaro. III. Título.

**Enzo Ferraro**

**VIABILIZAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE CINZA DA CASCA DE ARROZ EM  
ADESIVO A BASE DE POLÍMERO TERMINADO EM SILANO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Santo Amaro – UNISA, como requisito parcial para obtenção do título Bacharel em Engenharia Química Orientador Prof. Me. Cláudio Monico Innocêncio.

São Paulo, 27 de Novembro de 2020.

Banca Examinadora

---

Prof. Me. Cláudio Monico Innocêncio.

---

Prof. Cristiano Alves de Carvalho.

Conceito Final: \_\_\_\_\_

*Dedico este trabalho a minha noiva, Stella, pelo incentivo, amor e compreensão, a tão querida prof. Dra. Cristina, pela incrível ajuda, todo apoio e seu admirável amor por ensinar, e por fim a todos que possuem a sede do estudo e da pesquisa.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Primeiramente a minha tão amada noiva, Stella, que me ajudou e me compreendeu a todo momento nesta etapa tão caótica.*

*A fantástica professora Cristina pelo seu incentivo, encorajamento e apoio que me impulsionou a continuar escrevendo sobre a pesquisa.*

*Ao grande professor Monico pela dedicação, ligações e revisões do trabalho.*

*A querida professora Sandra por ser tão simpática e esclarecer várias dúvidas técnicas sobre a pesquisa.*

*Ao nossa querido coordenador e professor da Engenharia Química, Cristiano, pelo seu grande coração, sua coragem e seu envolvimento com todos nós sempre.*

*Ao espetacular professor Roberto, por transformar as aulas em espetáculo belo.*

*Ao querido e grande professor Takeda, pelas aulas cativantes que me fizeram querer ir mais longe.*

*Ao meu querido colega, Walter, por me motivar a iniciar uma pesquisa sobre a cinza da casca de arroz.*

*A Luna, minha fiel companheira durante toda escrita.*

*A empresa WACKER QUÍMICA DO BRASIL LTDA, por possibilitar o uso de seus incríveis laboratórios e ser a base das pesquisas realizadas neste trabalho.*

*E por fim a todos os professores responsáveis por todo o conhecimento que agora possuo, sem a presença de vocês, eu jamais seria quem sou.*

*“All we have to decide is what to do with the time  
that is given us.”*

*John Ronald Reuel Tolkien*

## RESUMO

Adesivo é uma mistura de reagentes (polímero, carga mineral, catalisador e aditivos) que é capaz de unir materiais (COSTA, 2012). Esse processo se chama adesão e é resultado da soma de duas ligações: adesivas e coesivas. As ligações adesivas ocorrem na interface do substrato com o adesivo através de forças intermoleculares chamadas de forças de Van Der Waals. A ligação coesiva está relacionada com as forças entre os componentes da formulação do adesivo, podendo ser medida em um teste mecânico chamado de tensão na ruptura. É um ensaio de tração longitudinal no corpo de prova que mede a força necessária para rompê-lo. Quanto maior a força, melhor é sua coesão (COSTA, 2012). Polímero terminado em silano foi criado para unir atributos funcionais em uma cadeia única. O polímero considerado neste trabalho contempla as características de um silicone com um poliuretano. A indústria agrícola produz uma quantidade significativa de casca de arroz, e através de um processo de gaseificação, esse resíduo é transformado em uma cinza rica em dióxido de silício (ANGEL E VASQUÉZ, 2009). O objetivo do trabalho é analisar a viabilidade da utilização de cinza da casca de arroz em substituição ao carbonato de cálcio utilizado em um adesivo por meio de uma análise comparativa entre duas formulações através de ensaios mecânicos realizados experimentalmente utilizando um corpo de prova padrão conforme a ISO 37. Para verificar diferença das matérias-primas, foi considerada dentre os cinco ensaios realizados, uma principal propriedade para a caracterização de um adesivo: a de tensão na ruptura. O ensaio do material na qual utiliza a cinza da casca de arroz como matéria-prima apresenta um aumento em torno de 117% do parâmetro de tensão na ruptura em relação ao carbonato de cálcio, significando que existe uma melhoria na ligação coesiva, promovendo diretamente o aumento da adesão. A utilização da cinza da casca de arroz em substituição ao carbonato de cálcio na formulação do adesivo apresenta um aumento nas características adesivas do produto. Dessa maneira, o aproveitamento do resíduo é uma alternativa sustentável e eficaz para a produção de adesivos, tornando todo o processo alternativo como viável.

**Palavras-chave:** Adesivo. Adesão. Resíduo. Reutilização. Viabilidade.

## ABSTRACT

Adhesive is a mixture of reagents (polymer, mineral filler, catalyst and additives) that is capable of joining materials (COSTA, 2012). This process is called adhesion and is the result of the sum of two connections: adhesive and cohesive. Adhesive bonds occur at the substrate interface with the adhesive through intermolecular forces called Van Der Waals forces. The cohesive bond is related to the forces between the components of the adhesive formulation and can be measured in a mechanical test called stress at break. It is a test of longitudinal traction in the specimen that measures the force necessary to break it. The greater the strength, the better its cohesion (COSTA, 2012). Silane terminated polymer was created to join functional attributes in a single chain. The polymer considered in this work contemplates the characteristics of a silicone with a polyurethane. The agricultural industry produces a significant amount of rice husk, and through a gasification process, this residue is transformed into an ash rich in silicon dioxide (ANGEL AND VASQUÉZ, 2009). The objective of the work was to analyze the feasibility of using rice husk ash to replace calcium carbonate used in an adhesive by means of a comparative analysis between two formulations through mechanical tests performed experimentally using a standard specimen according to ISO 37. To verify the difference in raw materials, among the five tests carried out, a main property for the characterization of an adhesive was considered: that of stress at break. The testing of the material in which rice husk ash is used as a raw material shows an increase of around 117% in the parameter of tensile strength at break compared to calcium carbonate, meaning that there is an improvement in the cohesive bond, directly promoting the increased adherence. The use of rice husk ash as a substitute for calcium carbonate in the formulation of the adhesive shows an increase in the adhesive characteristics of the product. Thus, the use of waste is a sustainable and effective alternative for the production of adhesives, making the entire alternative process as viable.

**Keywords:** Adhesive. Adhesion. Residue. Reuse. Viability.

## Lista de Figuras

Figura 1- Molhabilidade .....	22
Figura 2- Ligações adesivas e coesivas.....	24
Figura 3- Reação geral de obtenção do polímero terminado em silano .....	27
Figura 4- Fórmula estrutural do polímero .....	28
Figura 5- GENIOSIL® STP-E 35.....	28
Figura 6- Fórmula estrutural do plastificante .....	29
Figura 7- DINP .....	29
Figura 8- Fórmula estrutural do VTMO.....	30
Figura 9- GENIOSIL® XL 10 .....	30
Figura 10- Fórmula estrutural de alguns HALS mais utilizados na indústria .....	32
Figura 11- Mecanismo de ação do HALS.....	32
Figura 12- GENIOSIL® STABILIZER F.....	33
Figura 13- Óleo de mamona hidrogenado.....	34
Figura 14- Forma estrutural do aminosilano.....	34
Figura 15- GENIOSIL® GF 9 .....	35
Figura 16- TIBKAT® 218.....	36
Figura 17- CCA .....	40
Figura 18- Reator tipo CSTR para teste .....	42
Figura 19- Adesivo aplicado ao corpo de prova .....	45
Figura 20- Prensa pneumática .....	46
Figura 21- Molde para padronização do corpo de prova .....	46
Figura 22- Corpo de prova cortado .....	47
Figura 23- Relógio medidor de espessura.....	47
Figura 24- Equipamento para ensaio de tensão na ruptura e alongamento.....	48
Figura 25- Corpo de prova para o ensaio de dureza .....	49
Figura 26- Equipamento para o ensaio de dureza .....	50
Figura 27- Ensaio de tempo de formação de película.....	51
Figura 28- Ensaio de tensão na ruptura .....	54

## Lista de Tabelas

Tabela 1- Distribuição da irradiância solar que atinge a superfície terrestre .....	31
Tabela 2- Diâmetro de partícula na amostra de cinza da casca de arroz .....	39
Tabela 3- Análise de Fluorescência de Raio-X (FRX) .....	40
Tabela 4- Resultado do ensaio de dureza.....	52
Tabela 5- Resultado do ensaio de tempo de formação de película.....	52
Tabela 6- Resultado do ensaio de viscosidade .....	53
Tabela 7- Resultado do ensaio de alongamento .....	53
Tabela 8- Resultado do ensaio de tensão na ruptura.....	55

## Lista de Abreviaturas e Siglas

ABIQUIM	Associação Brasileira das Indústrias Químicas
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Absorvedor UV	Absorvedor ultravioleta
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
CA	Casca de arroz
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CCA	Cinza da casca de arroz
CH <sub>3</sub> OH	Álcool metanoico
CH <sub>4</sub>	Gás metano
Cl	Cloro
Cl <sub>2</sub>	Gás cloro
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CSTR	<i>Continuous Stirred-tank Reactor</i>
CuO	Óxido de cobre
Cu <sub>2</sub> O	Óxido cuproso
DINP	Diisonilftalato
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido férrico
F <sub>2</sub>	Gás flúor
g	Gramas
H	Hidrogênio
HALS	Aminas estericamente impedidas
HCl	Ácido clorídrico
H <sub>2</sub> O	Água
ISO	Organização Internacional de Normalização
K <sub>2</sub> O	Óxido de potássio
MgCO <sub>3</sub>	Carbonato de magnésio
MgO	Óxido de magnésio
mm	Milímetros

Na <sub>2</sub> O	Óxido de sódio
nm	Nanometros
O <sub>2</sub>	Gás oxigênio
PIB	Produto Interno Bruto
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de difósforo
RPM	Rotação por minuto
Si	Silício
SiO <sub>2</sub>	Dioxido de silício
STP	<i>Silane terminated polyether</i>
UVA	Ultravioleta do tipo A
UVB	Ultravioleta do tipo B
VTMO	Viniltrimetoxisilano
µm	Micrometros
°C	Graus célsius

## Lista de símbolos

®

Marca registrada

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2 JUSTIFICATIVA</b> .....	17
<b>3 OBJETIVO GERAL</b> .....	18
<b>4 OBJETIVO ESPECÍFICO</b> .....	19
<b>5 METODOLOGIA</b> .....	20
<b>6 REVISÃO BIBLIOGRAFICA</b> .....	21
<b>6.1 Sistema de adesão</b> .....	23
<b>6.2 Componentes da formulação de um adesivo</b> .....	26
<b>6.3 Danos ambientais causados pela mineração</b> .....	37
<b>6.4 A cinza da casca de arroz</b> .....	38
<b>7 ESTUDO DE CASO</b> .....	41
<b>7.1 Materiais e equipamentos utilizados</b> .....	41
<b>7.2 Procedimento</b> .....	43
<b>7.3 Metodologia utilizada</b> .....	43
<b>8 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	52
<b>9 CONCLUSÃO</b> .....	56
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	57

## 1 INTRODUÇÃO

Existem relatos da utilização de adesivos que datam de mais de 6.000 anos atrás com a necessidade humana de juntar objetos por meio de um material ligante. Nos dias atuais é possível visualizar em museus alguns materiais unidos por um adesivo com idade de mais de 3.000 anos, e isso apesar de ser um extremo da durabilidade de um adesivo, é de preferência que um adesivo mantenha uma peça unida por muito tempo.

Adesivos são produtos produzidos a partir de uma mistura de reagentes, dentre eles o polímero, a carga mineral, o agente reológico, a sílica, aditivos e catalisador que tem a capacidade de unir materiais por meio de uma cura ou cristalização através de ligações química realizadas entre o adesivo e o substrato que mantém o sistema adesivo-substrato ou substrato-adesivo-substrato unido (COSTA, 2012). Os adesivos são amplamente utilizados nos dias atuais, eles podem ser usados nas indústrias moveleiras (como cola para madeira), na indústria de calçados, de metais, plásticos (para colagem de solados), na automobilística, na aeroespacial e principalmente na indústria civil, onde ele desempenha um papel fundamental na construção de edifícios, na fixação de espelhos direto na parede, etc.

Em uma formulação de adesivo o maior percentual em massa utilizado é a carga mineral, isso porque conforme Lima (2007) explica em seu estudo, as cargas minerais são utilizadas em polímeros por duas grandes razões: a redução no custo do produto e a melhoria nas propriedades mecânicas do polímero, e por essa razão, ela têm o maior percentual na formulação. Por outro lado, Reis (2011) defende que a exploração de minerais no solo é uma ação humana de grande impacto ambiental porque as cargas minerais retiradas da terra são recursos finitos e ao extraí-las, é impossível devolver o ecossistema ao estado inicial.

A indústria civil, conforme relata Souza *et al* (2015), possui uma grande influência sobre o Produto Interno Bruto (PIB) do país por ser um setor extenso e de impacto direto à economia do país (com a geração de empregos, tributos e rendas). É a partir dela que a infraestrutura – portos, edifícios, rodovias, ferrovias e outros – necessária para o desenvolvimento de todos os outros setores de produção e serviço são concretizados.

O mercado brasileiro de adesivos, com base nos dados estatísticos da Associação Brasileira das Indústrias Químicas (ABIQUIM) no ano de 2018, movimentou a produção de 156.228 toneladas de produtos que corresponde a um faturamento de aproximadamente R\$ 2,3 milhões de reais.

Os adesivos representam 139,05 toneladas deste mercado, que corresponde à aproximadamente R\$ 1,7 milhões de reais. De todos os seguimentos destinados ao mercado geral de adesivos, destaca-se como maior setor a da construção civil, responsável por mais de 20% do valor total apresentado.

Com o crescimento da indústria agroindustrial aumenta também a preocupação do resíduo gerado, como é com a casca de arroz. Esse resíduo é utilizado como fonte renovável de energia limpa para a própria indústria por meio da gaseificação do material orgânico, mas o resíduo desse processo era - e parte ainda é – descartada em aterro sanitário como um resíduo comum, o que continua gerando um impacto na superlotação dos aterros com um resíduo agrícola que poderia ser estudado (ANGEL E VASQUÉZ, 2009).

## **2 JUSTIFICATIVA**

Com base no tamanho desse mercado da construção civil e com a crescente preocupação com o impacto ambiental e de recursos não renováveis, surge a necessidade da criação de materiais com o menor impacto ambiental possível, promovendo a fusão da tecnologia com a redução dos impactos causados ao planeta.

### **3 OBJETIVO**

#### **3.1 Objetivo Geral**

O objetivo desse trabalho é analisar a viabilidade da utilização do resíduo, a cinza da casca de arroz na produção de um adesivo para utilização em construção civil para reduzir o impacto ambiental causado pela utilização de carga mineral extraída do solo em sua composição, promovendo um produto com menor dano a natureza sem reduzir em sua força como adesivo.

#### **3.2 Objetivo Específico**

- a) Verificar a viabilização da utilização do resíduo como uma alternativa técnica para a utilização da carga mineral na formulação por meio de testes mecânicos realizados experimentalmente segundo a Organização Internacional de Normalização (ISO) de número 37;
- b) Determinar os ensaios mecânicos das propriedades de tensão, deformação e tração conforme a ISO.

#### **4 METODOLOGIA**

Foi produzido duas formulações idênticas (exceto pela substituição da carga mineral pelo resíduo em uma delas) para que fosse realizado ensaios mecânicos experimentais conforme a ISO 37 para que fosse possível quantificar as diferenças com ambos materiais.

## 5 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 5.1 Introdução

A utilização de adesivos para unir materiais não é uma técnica recente, os egípcios, há séculos antes de Jesus Cristo, já utilizavam as técnicas adesivas para trabalhos em madeira e até pedra por meio de colas produzidas através de gelatinas, resinas extraídas de árvores e até mesmo de ovos (LEITÃO, 2015).

O adesivo tem por definição, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), como um material com capacidade de unir e colar diversos materiais por meio de ligações químicas ou adesão física em sua superfície. Nos dias atuais, os adesivos possuem uma vantagem grande sobre os métodos convencionais de união de materiais porque a utilização deles promove uma preservação do estado do material e uma durabilidade mais elevada do tempo em que o material ficará unido.

O processo de união entre o adesivo e o substrato (material no qual deseja-se colar) se chama adesão, é um processo complexo que é resultado de dois principais fatores: as ligações adesivas e coesivas. A soma de ambos parâmetros atreladas as propriedades físicas como a viscosidade, a molhabilidade e a compatibilidade forma o que chamamos de processo adesivo, ou adesão.

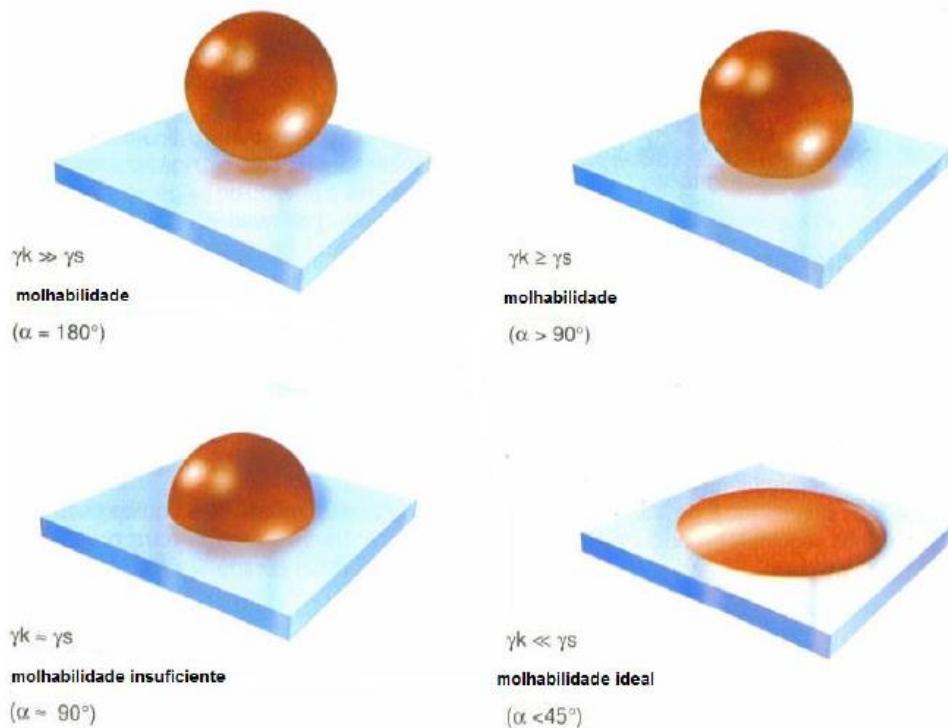
Adesão pode ser definida como a atração molecular exercida entre as superfícies dos materiais, ou a atração entre as moléculas em uma interface. As forças que regem a adesão podem ser divididas em duas, as físicas e as químicas. As forças físicas são representadas pelas forças de Van der Waals, pelas pontes de hidrogênio e interações bipolares. Já as forças químicas, que são mais fortes do que as físicas e são representadas pelas ligações covalentes, iônicas e metálicas tanto na interface do adesivo com o substrato como nas interações do corpo do adesivo (COUTINHO, 2000).

Para que a adesão seja efetiva, deve-se preencher (em função da viscosidade e massa) a maior área do substrato para que não crie espaços vazios entre a união adesivo-substrato, assim como deve ser realizado um tratamento de limpeza no substrato para a remoção de qualquer sujeira, resíduo de grão, etc. A molhabilidade do adesivo, como Fox (1950) estabelece, é um conceito físico importante para uma boa adesão, ela

é a capacidade de um líquido molhar um sólido e fixa que a tensão crítica da superfície do sólido deve ser, no mínimo, igual a tensão superficial do líquido.

Quando as forças atrativas entre o adesivo e o substrato são fortes, pode-se concluir que houve uma boa molhabilidade, o que revela que o adesivo foi espalhado por toda superfície desejada da aplicação e o ângulo resultante da molhabilidade foi próximo a  $0^\circ$  (FIGURA

**Figura 1 – Molhabilidade.**



FONTE: (COSTA 2012, p. 19).

A força física de Van der Waals é a principal força influente no processo adesivo como um todo e por isso e por isso, a limpeza do substrato a ser colado é de grande importância porque a presença de sujeira não permite que as forças de Van der Waals atuem. Para uma boa adesão, deve-se levar em conta a molhabilidade ideal do adesivo (para que ele preencha todas as áreas do substrato) e uma boa mudança de fase do líquido para o sólido com uma mínima retração.

## 5.2 Sistema de adesão

A adesão ocorre quando a soma das ligações adesivas e coesivas são suficientes para manter os objetos unidos. As ligações adesivas se tratam, de modo geral, da interação entre a superfície do substrato com a superfície do adesivo através de dois tipos de forças: as primárias e secundárias. As primárias se baseiam nas ligações covalentes, iônicas ou metálicas, sendo as ligações covalentes os produtos que fazem esse tipo de ligação e possuem energia de 60 a 700  $\text{KJ.mol}^{-1}$ , as iônicas representam adesivos que realizam ligações iônicas e possuem uma energia de 600 a 1000  $\text{KJ.mol}^{-1}$  (presente nos cristais inorgânicos) e as ligações metálicas possuem uma energia de 100 a 350  $\text{KJ.mol}^{-1}$  representadas pelas ligações entre os átomos das ligações metálicas. As forças primárias, porém, se trata apenas de adesivos estruturais como materiais a base de epóxi e metacrilato (COSTA, 2012).

Existem três tipos de forças secundárias, ou forças de Van Der Waals, são elas: dipolo induzido, dipolo permanente e pontes de hidrogênio. E como afirma Costa (2012), as ligações secundárias são tão importantes quanto a as primárias.

O dipolo induzido, também conhecido como força de London, ocorre em moléculas apolares como o gás oxigênio ( $\text{O}_2$ ), gás flúor ( $\text{F}_2$ ), gás cloro ( $\text{Cl}_2$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), gás metano ( $\text{CH}_4$ ). Esse fenômeno ocorre quando uma interação entre duas moléculas (iguais ou não, polares ou apolares) interagem entre si criando um polo na cadeia. Um exemplo de dipolo induzido é a solubilidade do oxigênio na água, o  $\text{O}_2$  possui uma cadeia apolar mas a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) é polar, o contato do lado negativo da água com o gás gera uma repulsão dos elétrons presentes no gás e dessa maneira os elétrons migram todos para um lado da molécula, gerando assim um polo negativo e – por consequência – um lado positivo. Com a indução da polarização do gás, o lado negativo da água fica atraído pelo lado positivo (induzido) do gás, fazendo com que o gás oxigênio se disperse na água. Essa força tem energia entre 0,1 e 40  $\text{KJ.mol}^{-1}$ .

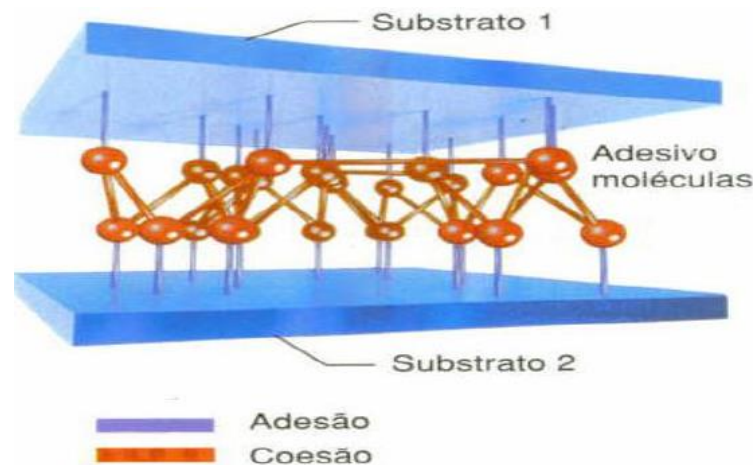
O dipolo permanente ocorre somente em moléculas já polares, esse tipo de ligação ocorre porque em ligações entre átomos mais eletronegativos do que outros, a nuvem

eletrônica da molécula criada se desloca para o lado do átomo mais eletronegativo (como o flúor, oxigênio, nitrogênio, cloro, bromo, iodo, enxofre, potássio, fósforo e hidrogênio) . Por exemplo, a ligação do ácido clorídrico (HCl) possui dois átomos, um de hidrogênio (H) e outro de cloro (Cl), o cloro é o quarto átomo mais eletronegativo da tabela periódica, então nessa ligação a concentração da nuvem eletrônica é deslocada totalmente para o lado em que o átomo de cloro está, gerando assim um lado negativo. Esse tipo de ligação forma polos permanentes, como no exemplo citado acima, os elétrons (polo negativo) estará totalmente ao lado do átomo de cloro e o lado positivo fica com o hidrogênio. As ligações do tipo dipolo permanente contemplam uma energia de 4 até 20 KJ.mol<sup>-1</sup>.

Quando ocorre uma ligação dipolo induzido de algum átomo eletronegativo com o hidrogênio, onde um lado é extremamente mais eletronegativo do que o outro e atrai a nuvem eletrônica para um lado da molécula, o lado onde se encontra o hidrogênio permanece positivo e sem presença de elétrons. Por isso quando essa molécula polarizada se aproxima de outra semelhante, o hidrogênio (carregado positivamente) interage com o lado com mais elétrons da outra molécula de dipolo permanente, gerando uma forte interação chamada de ponte de hidrogênio. Esse tipo de ligação possui uma energia em torno de 40 KJ.mol<sup>-1</sup> (COSTA, 2012).

A maior parte dos adesivos, com exceção dos estruturais formados pelos epóxis e metacrilatos, funcionam a partir das forças secundárias. Mas a maior caracterização dessas forças é muito complexa porque elas estão presentes principalmente na composição da formulação do adesivo, são então as ligações coesivas. Já as forças secundárias que estão presentes somente na interação do adesivo com o substrato são chamadas de ligações adesivas.

## **Figura 2 – Ligações adesivas e coesivas.**



FONTE: (COSTA 2012, p. 22)

Como menciona Costa (2012), a adesão é determinada pela união (colagem) entre um substrato e o adesivo, entretanto esse fenômeno ainda não foi completamente explicado, mas é muito teorizado. Dependendo do tipo de substrato, uma certa teoria é mais válida que as outras, dependendo do adesivo ou até mesmo de uma aplicação específica. Cada teoria é estudada e questionada, entretanto cada teoria é válida para um aprimoramento no estudo básico sobre a adesão.

A teoria da adsorção diz que a adesão se baseia no contato molecular entre o adesivo e o substrato e na energia de atração que desenvolvem no contato, onde primeiro o adesivo é adsorvido pela superfície do substrato para que as forças secundárias (forças de Van Der Waals) passem a atuar. Então para que essa adesão ocorra, o adesivo não pode estar a mais de 50 nanômetros (nm) de distância do substrato e deve ter uma molhabilidade ideal, para que então o adesivo possa preencher os poros e vales do substrato e não gere nenhum espaço vazio (COSTA, 2012).

A molhabilidade em questão, como explica Quini (2011), depende principalmente da diferença entre as energias superficiais entre o adesivo (líquido) e o substrato (sólido), quanto maior for a energia superficial do substrato em relação ao adesivo, melhor será sua molhabilidade. Então, substratos com alta energia – como os metais – faz com que a molhabilidade do adesivo melhore, diferente dos substratos de baixa energia – como os plásticos – que possuem uma baixa molhabilidade.

Posius (1997) diz que os materiais sólidos nunca são totalmente lisos, sempre existe nano desníveis em forma de vales e picos na superfície, então o objetivo de uma

boa adesão é definida pelo êxito do adesivo em adentrar as irregularidades do material e formar uma ancoragem física com o aumento da área de contato do adesivo com o substrato, dessa maneira o adesivo (dependendo da natureza tecnológica) é capaz de somar em sua adesão as forças primárias, secundárias e a ancoragem física. Esse processo de adesão é o fator primordial para uma boa adesão em objetos porosos e por esse motivo que é desejável que alguns substratos recebam um tratamento abrasivo antes da colagem definitiva.

A teoria eletrostática é pouco aplicada quanto as teorias mecânicas e de adsorção, mas é utilizada em alguns casos. Essa teoria tem como fundamento uma força eletrostática na interface da adesão entre o substrato e o adesivo, atuando como uma resistência na separação dos objetos. A teoria eletrostática pôde ser confirmada através do monitoramento de descarga elétrica durante o ensaio de deslocamento, onde o adesivo é submetido a uma força para retirá-lo da adesão (COSTA, 2012).

Quando uma falha ocorre muito próximo entre a interface do adesivo com o substrato, essa falha é chamada de falha coesiva. A falha se trata de um rompimento no corpo do adesivo onde a força tracionaria foi superior as forças coesivas de segundo grau chamadas de Van Der Waals ou a força encontrou uma falha no corpo do adesivo que pode ser representada por uma má formulação ou um mal tratamento da superfície do substrato.

A má preparação do substrato que irá receber o adesivo pode resultar em uma falha chamada de adesiva, onde resíduos de poeira, óleos, desmoldantes e outros podem afetar a camada de adesivo que se estende pela superfície do substrato, formando assim uma má adesão.

O substrato ao qual será aderido o adesivo também é uma peça fundamental para a melhora adesão. Substratos metálicos com uma alta camada de óxidos metálicos em sua superfície, como o oxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), formam uma camada resistente que não interfere na adesão, entretanto, os óxidos de cobre ( $CuO$  ou  $Cu_2O$ ) formam uma camada muito fraca na superfície que dificulta a adesão, sendo necessário o tratamento abrasivo para a remoção desses óxidos na superfície para garantir uma boa adesão (COSTA, 2012).

### 5.3 Componentes da formulação de um adesivo

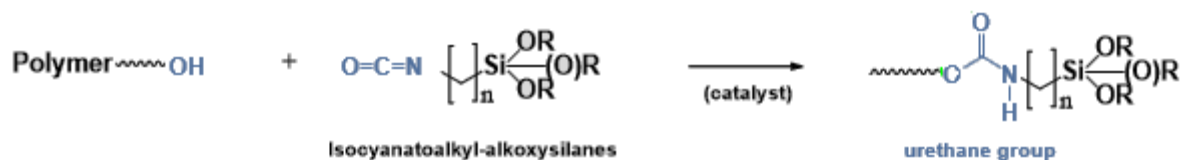
Conforme Costa (2012) descreve: um adesivo é formado por uma série de reagentes com finalidade de que, após uma determinada cura, o material se endureça e adere ao substrato no qual deseja-se colar. A composição de um adesivo se dá por: polímero, plastificante, sequestrante de umidade, estabilizador para ultravioleta, carga mineral, agente reológico, aminosilano e catalisador. Esses materiais juntos, em uma ordem específica de processamento gera uma pasta viscosa que tem o poder de curar e unir objetos.

GENIOSIL<sup>®</sup> é um segmento de marcas da WACKER CHEMIE AG, onde nessa família se encontram os mais variados polímeros como o *silane terminated polyether* (STP), que traduzindo da língua inglesa entende-se como poliéter terminado em silano.

Os polímeros terminados em silanos são uma descoberta recente pela indústria, trata-se de uma molécula orgânica bidimensional com ambas as terminações com uma molécula de silano, isso serve para atribuir características adesivas de um silicone a uma molécula orgânica comum.

O polímero considerado no estudo se chama GENIOSIL<sup>®</sup> STP-E 35 (FIGURA 5), o que quer dizer que ele é um políéter terminado em silano com um grau de viscosidade – segundo a ficha técnica do produto – de 30.000 mPa.s, o que gera uma cadeia muito mais flexível após a cura. Seu mecanismo de cura se baseia em hidrólise a partir da umidade do ar, as moléculas de água reagem com os grupos metila formando o álcool metanoico (CH<sub>3</sub>OH). A molécula em questão é produzida a partir de uma reação entre um isocianatosilano com uma cadeia orgânica de polioli qualquer (FIGURA 3).

**Figura 3 – Reação geral de obtenção do polímero terminado em silano.**



FONTE: (WACKER CHEMIE AG).

O polímero escolhido para a pesquisa contempla uma cadeia central de poliéter seguido por um grupo uretano e um grupo silano finalizando a cadeia (FIGURA 4). Isso quer dizer que o polímero possui os mesmos mecanismos de ancoragem de um silicone, que tem uma ligação adesiva compatível com diversos substratos por apresentar três radicais metila que ao hidrolisar se fragmentarão em três pontos reativos e extremamente eletronegativos, e apresenta uma resistência mecânica muito similar à de um poliuretano. A grande diferença entre utilizar o poliéter terminado em silano ao invés do poliuretano tradicional é que a tecnologia que o silano traz para a cadeia é de bloquear o isocianato livre que os adesivos de poliuretanos tradicionais possuem, então o material se torna menos nocivo a saúde e ao meio ambiente (WACKER CHEMIE AG).

**Figura 4 – Fórmula estrutural do polímero.**



FONTE: (adaptado WACKER CHEMIE AG).

**Figura 5 - GENIOSIL® STP-E 35.**

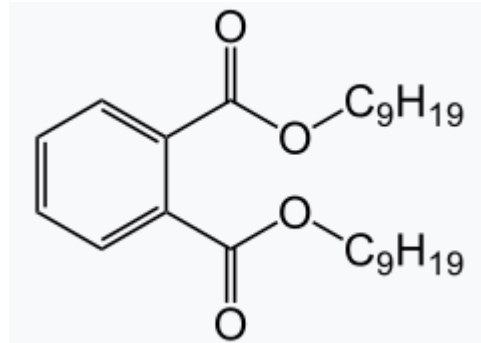


FONTE: (Autor).

O plastificante é responsável pelo equilíbrio de materiais sólidos e líquidos dentro da mistura, possibilitando o processamento do material no reator. Por possuir uma cadeia orgânica muito longa, ele é responsável também por uma pequena relevância na elasticidade do adesivo final, mas a sua utilização deve ser realizada de maneira cautelosa porque ele tem a tendência de não formar ligações coesivas tão resistentes e migrar para a superfície do adesivos, dificultando a adesão (COSTA, 2012).

O plastificante considerado no trabalho (FIGURA 7) foi o diisononilftalato (DINP) que, conforme Kelly (2017) explica, é um éster de ftalato comumente empregado somente como ftalato e é muito utilizado como plastificante nas indústrias de borracha e plásticos.

**Figura 6 – Fórmula estrutural do plastificante.**



FONTE: (AUTOR).

**Figura 7 – DINP.**

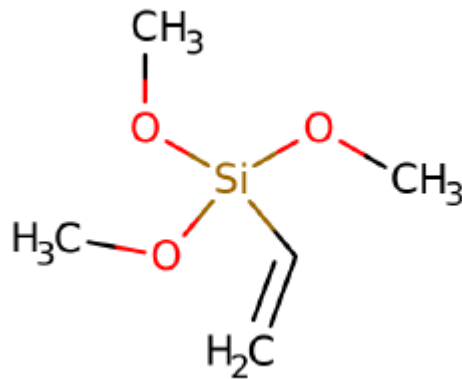


FONTE: (Autor).

O sequestrante de umidade é um composto utilizado na formulação apenas para reter a umidade presente no cartucho do adesivo, de modo geral, é uma molécula muito curta e reativa com a água. A utilização do sequestrante de umidade é para prevenir algum tipo de pré-cura indesejada do adesivo após o processo de envase.

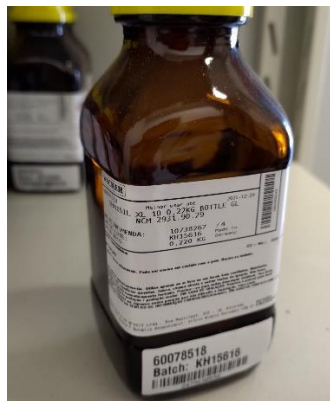
O sequestrante utilizado na formulação é o GENIOSIL<sup>®</sup> XL 10 (FIGURA 9), é um viniltrimetoxissilano (VTMO) de fórmula molecular C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Si que possui uma cadeia muito curta e muito reativa devido sua dupla ligação instável que é facilmente quebrada com a hidrólise pela água presente na umidade do ar.

**Figura 8 – Fórmula estrutural do VTMO.**



FONTE: (JUDITH 2019, p. 23).

**Figura 9 - GENIOSIL<sup>®</sup> XL 10.**



FONTE: (Autor).

O estabilizador ultravioleta é muito importante quando o assunto é materiais que ficarão à intempérie, ou seja, materiais que ficarão sob os efeitos climáticos do sol sob a ação da radiação ultravioleta do tipo A (UVA) com comprimento de onda de 315 a 400 nm ou do ultravioleta do tipo B (UVB) com comprimento de onda de 280 a 315 nm em polímeros tem energia suficiente para quebrar ligações e criar radicais livres (FRAGATA; AMORIM; ORDINE, 2010).

A distribuição dos raios solares (TABELA 1) confirma que as radiações mais energéticas e relevantes para uma intempérie são UVA e UVB e por isso a ação do estabilizador ultravioleta tem como objetivo prevenir o desgaste da molécula. Existem dois tipos principais de proteção ao ultravioleta: As aminas estericamente impedidas (HALS) e o absorvedor ultravioleta (Absorvedor UV).

**Tabela 1 - Distribuição da irradiância solar que atinge a superfície terrestre.**

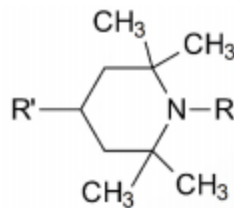
Faixa de comprimento de onda (nm)	Energia equivalente (Kcal/mol)	Irradiância (W/m <sup>2</sup> )	Percentual (%) do total da radiação solar
UVC (100 - 280)	288 - 103	6,4	0,5
UVB (280 - 315)	103 - 91	21,1	1,5
UVA (315 - 400)	91 - 72	85,7	6,3
Visível (400 - 700)	72 - 41	532	38,9
Infravermelho (> 700)	< 41	722	52,8

FONTE: (FRAGATA; AMORIM; ORDINE, 2010).

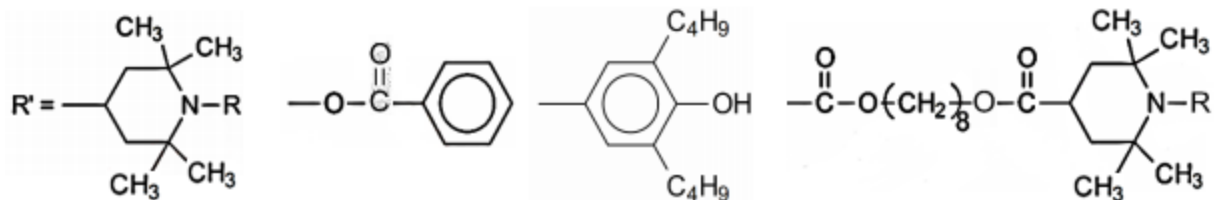
O estabilizador considerado no trabalho se chama GENIOSIL<sup>®</sup> STABILIZER F (FIGURA 12), é uma mistura de 20% de estabilizador UV e 40% de HALS imersos em 40% de GENIOSIL<sup>®</sup> XL 10 como solvente. O objetivo da utilização do estabilizador no trabalho foi de proteger o adesivo contra as ações solares através do mecanismo de funcionamento do HALS e do absorvedor UV que serão descritos abaixo.

No mercado de aditivos fotoestabilizadores, um produto é amplamente empregado, esse é o HALS. Esse aditivo funciona com base nos quatro grupos metila nos carbonos adjacentes como é apresentado na figura 10 (SILVA, 2017).

**Figura 10 – Fórmula estrutural de alguns HALS mais utilizados na indústria.**



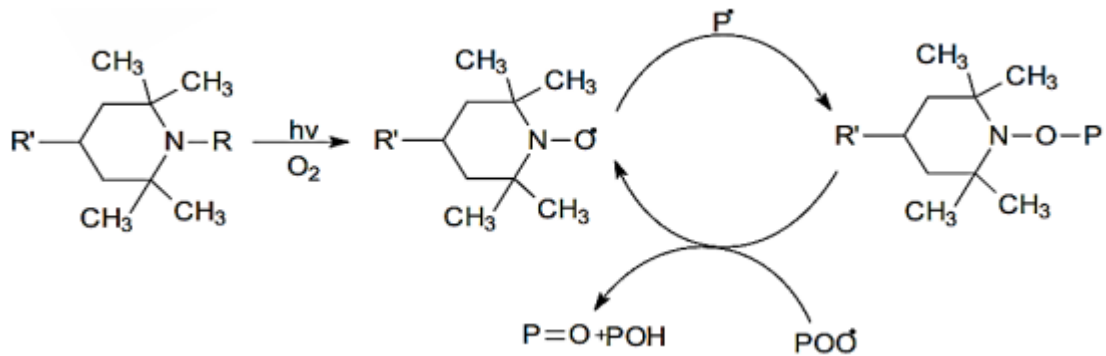
R = H, nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>



FONTE: (PAOLI 2009, p. 189).

O mecanismo de funcionamento do HALS (FIGURA 11) se baseia na supressão de radicais livres, onde a nitroxila (espécie ativa) é sintetizada pela luz na presença de oxigênio e se regenera pela reação do produto com os radicais peroxila. Alguns subprodutos dessas reações atuam como antioxidantes primários, o que interrompe a propagação e introduz novas reações terminais. É válido ressaltar que o HALS também age como um antioxidante secundário, que desativam os hidroperóxidos existentes que são um dos responsáveis pelo início da oxidação (SILVA, 2017).

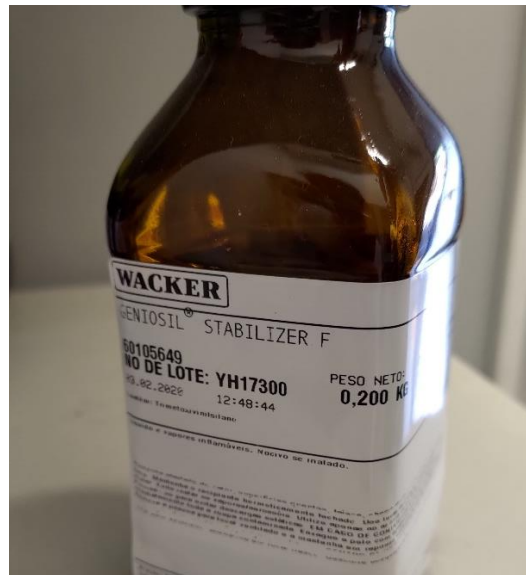
**Figura 11 – Mecanismo de ação do HALS.**



FONTE: (SILVA 2017, p. 32)

Os absorvedores de UV funcionam por um processo de dissipação da radiação ultravioleta em energia térmica através de reações em seu estado excitado, o que impede que o polímero realize essas reações e se degrade. Eles são responsáveis por agir diretamente no início do processo de fotodegradação prevenindo a formação de radicais livres no polímero principal (SILVA, 2017).

**Figura 12 - GENIOSIL® STABILIZER F.**



FONTE: (Autor).

O objetivo do agente reológico é de aumentar as características reológicas do material, isso é, a capacidade de escoamento do adesivo por meio do atrito interno das moléculas. Com o aumento da propriedade reológica, o adesivo não escorre mesmo que

apresente uma baixa viscosidade, isso possibilita a aplicação do adesivo em qualquer situação.

O material utilizado como agente reológico no trabalho foi o óleo de mamona hidrogenado em escamas (FIGURA 13), é extraído da euforbiácea - *ricinus communis* - e submetida a um processo de hidrogenação, o que faz o óleo manter-se em estado sólido. Para utilizar, deve-se fundir em temperatura de 70°C e inserir na formulação, após a mistura retornar a temperatura ambiente o óleo voltará ao seu estado sólido, o que aumenta a atividade reológica e a viscosidade da mistura.

**Figura 13 – Óleo de mamona hidrogenado.**

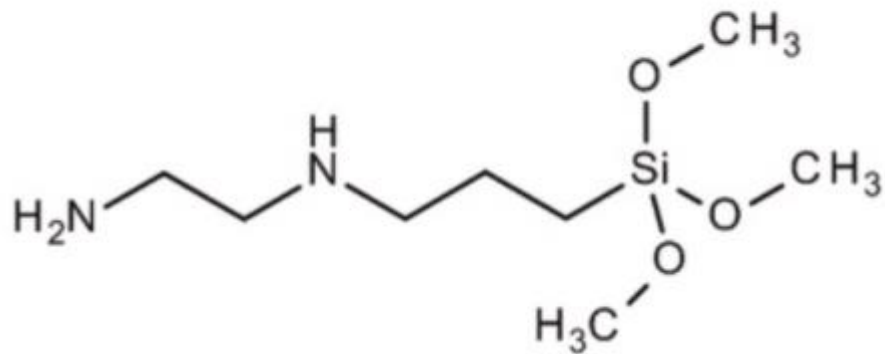


FONTE: (Autor).

Aminosilano é um composto que contém um átomo de silício e a presença de amina na cadeia, é utilizado para melhoria de aderência como um auxiliador para as ligações internas da formulação, aumentando as forças coesivas (SILVA, 2017).

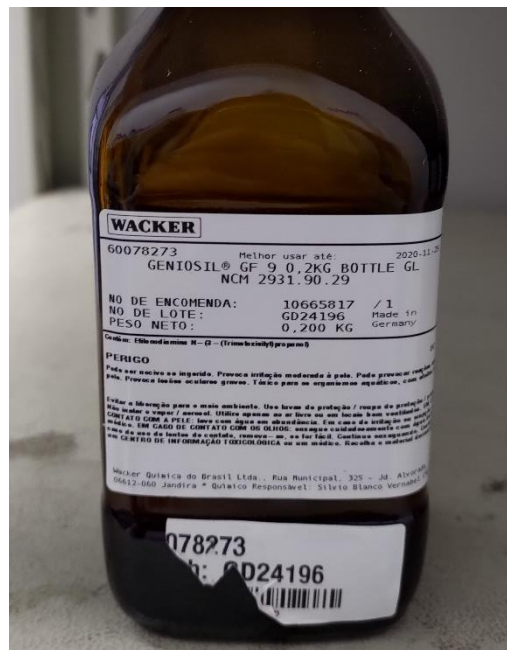
O aminosilano considerado no trabalho se chama GENIOSIL® GF 9 (FIGURA 15), é um aminosilano de nomenclatura N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxissilano de fórmula molecular  $C_8H_{22}N_2O_3Si$  e sua forma estrutural é apresentada na figura 14. Sua presença na formulação foi de auxiliar a melhoria das ligações coesivas e adesivas no produto.

**Figura 14 – Forma estrutural do aminosilano.**



FONTE: (WACKER CHEMIE AG)

Figura 15 - GENIOSIL® GF 9.



FONTE: (Autor).

Catalisador é toda substância que acelera o tempo de reação aumentando a energia na mistura sem interferir com o meio. É amplamente utilizado pela sua vantagem econômica em aumentar a velocidade e a taxa de reação. O objetivo da utilização do catalisador na formulação foi de aumentar a taxa de cura do material, uma vez que, sem a presença do catalisador o adesivo leva um tempo muito grande para reagir com a água presente na umidade do ar.

O catalisador considerado no trabalho foi o dibutil dilaurato de estanho  $((C_4H_9)_2Sn(C_{12}H_{23}O_2)_2)$ , um catalisador a base de  $Sn^{+4}$  muito empregado em reações de polimerização de borrachas e adesivos chamado TIBKAT<sup>®</sup> 218 (FIGURA 16).

**Figura 16 - TIBKAT<sup>®</sup> 218.**



FONTE: (Autor).

A carga mineral (carbonatos em geral) é utilizada em um adesivo devido aos seus benefícios mecânicos e econômicos, a utilização dos minérios como preenchimento da

formulação melhora as propriedades mecânicas das forças coesivas e aumenta a viscosidade do polímero. É o componente mais consumido em uma formulação, podendo exceder facilmente 30% da formulação total devido aos benefícios citados (LIMA, 2007).

Existem diversos tipos de cargas minerais utilizadas no mercado de adesivos, dentre elas, a carga considerada no estudo foi o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), com um tamanho médio de partícula de 6 micrometros ( $\mu\text{m}$ ) de diâmetro, forma cristalina de estrutura, sem presença de tratamento externo, com uma pureza (percentual de  $\text{CaCO}_3$ ) de 98% e presença de 2% de  $\text{MgCO}_3$ . O material é chamado comercialmente de OMYACARB® 5.

#### **5.4 Danos ambientais causados pela mineração**

Desde o início o homem está vinculado ao uso da natureza para a sua sobrevivência e de forma contraditória, o ser humano depende da natureza para se manter vivo, mas é também a maior causa da sua degradação. E assim é com os minérios, a exploração de recursos minerais do solo é uma prática que gera muito impacto ambiental porque uma vez extraída do solo, o mineral não poderá ser recolocado ou crescerá novamente. O que mostra que os minerais são um exemplo perfeito de fonte finita de recurso, com uma grande possibilidade de exaustão (LIMA, 2011).

Conforme esclarece Lima (2011), a degradação ambiental pode ser definida como a perda, a redução ou a mudança das características do ambiente ou dos seres vivos presentes, sendo algo que não pode ser repostos. Mas uma definição definitiva não pode ser estabelecida porque existem muitos fatores que degradam ambientalmente uma região.

A exploração de minérios a partir da escavação terrestre é sem dúvidas um exemplo de degradação ambiental uma vez que ao iniciar uma mina de escavação é possível visualizar dois tipos de impactos ambientais: Os impactos visíveis ambientais e os impactos não visíveis a saúde. Os impactos visíveis se dão pela mudança da região, pelo desaparecimento do solo, através da criação de depressões, e desaparecimento da vegetação local. Os impactos não visíveis e prejudiciais à saúde da fauna e até mesmo dos humanos presentes se dão pela modificação na qualidade da água e no risco de contaminação dos lençóis freáticos, a absorção ou assimilação dos minérios de maneira

cutânea, respiratória ou digestiva pelos animais presentes e a contaminação do ar durante a exploração da mina pela presença de materiais particulados no ar, acarretando na queda da qualidade do ar. Com a grande exploração de minerais que ocorrem todos os dias, as minas que continham grande teor de minérios foram totalmente exploradas, o que leva os humanos a explorar minas com baixo teor de minérios. A exploração de minas com baixo teor faz com que a cava (ou a escavação) se prolongue em milhares de metros abaixo do solo, o que gera uma escavação de material estéril (terra sem minério) muito grande, formando pilhas de centenas de metros acima do solo de uma terra sem vida. Outro efeito negativo sobre a exploração é que ao encerrar o trabalho em uma mina, toda terra estéril é devolvida para a cava, o que resulta em um espaço morto, sem presença de vida (LIMA, 2011).

## **5.5 A cinza da casca de arroz**

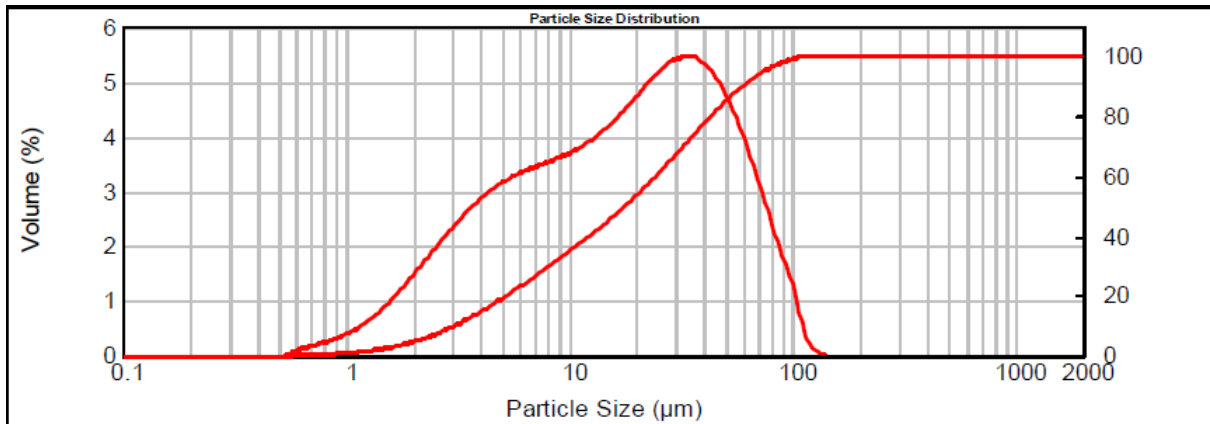
A cinza da casca de arroz (CCA) – apresentado na figura 17 - é um subproduto gerado a partir das indústrias agrícolas no processo de beneficiamento do arroz e com o crescimento produtivo do setor agrícola, a preocupação com a geração de resíduos se torna mais importante. A casca de arroz (CA) é o revestimento externo do grão formada em seu crescimento e é composta por 50% de celulose e hemicelulose, 26% de lignina, 4% de óleos e proteínas e os 20% restantes compõe materiais inorgânicos como o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de manganês ( $\text{MnO}$ ) e pentóxido de difósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) (ANGEL E VASQUÉZ, 2009).

A CCA é o resíduo gerado pela transformação termoquímica da CA com objetivo de gerar energia através dos gases gerados, dos quais possuem baixo teor de contaminantes e baixo teor de materiais particulados. Esse processo térmico é chamado de gaseificação, nele a casca de arroz é inserida em um reator de leito fluidizado onde entrará em contato com um fluido (podendo ser vapor de água ou até mesmo o ar) que aquecerá o material orgânico gerando gases de síntese (monóxido de carbono, gás hidrogênio, dióxido de carbono, gás metano, traços de gás enxofre e hidrocarbonetos leves), esses gases são utilizados na geração de energia para a indústria e faz o processo

se viabilizar economicamente. Um subproduto da gaseificação é geralmente uma cinza com baixa umidade e compostos orgânicos, sendo somente um material acinzentado com a presença primordialmente dos 20% de compostos inorgânicos presentes na CA. O processo transforma de 14 a 25% da massa inicial em cinza (dependendo diretamente da variedade do arroz produzido, do clima e do solo), e desse valor aproximadamente 98% corresponderá ao  $\text{SiO}_2$  (ANGEL E VASQUÉZ, 2009).

A cinza utilizada no estudo foi recebida pela distribuidora Indiana e produzida pela Sílica Verde do arroz LTDA, comercialmente o resíduo é conhecido como “Sílica de Casca de Arroz” ou “Silca Nobre”. A granulometria do material foi medida em campo através do equipamento Malvern Mastersize 2000S, utilizando 2500 rpm de rotação, água deionizada como dispersante e 1 minuto de ultrassom para garantir a homogeneidade do sistema. E com isso foi obtido o seguinte resultado gráfico:

**Gráfico 1 – Distribuição do tamanho de partícula da cinza da casca de arroz.**



FONTE: (Autor).

Com isso, pôde-se verificar os seguintes tamanhos de partícula presente na amostra:

**Tabela 2 – Diâmetro de partícula na amostra de cinza da casca de arroz.**

d(0,1) - µm	d(0,5) - µm	d(0,9) - µm
3,035	17,689	25,15

FONTE: (Autor).

A análise química do material (TABELA 3) foi medida com o auxílio do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP. Foi utilizado a técnica de Fluorescência de Raio-X (FRX) com o método STD-1 (Standardless), os teores apresentados foram dosados em amostra prensada e os valores foram normalizados a 100%, o equipamento utilizado foi da marca Malvern Panalytical, modelo Zetium e a Perda ao Fogo foi realizada a 1020 °C por 2h.

**Tabela 3 – Análise de Fluorescência de Raio-X (FRX).**

Analito	percentual (%)
SiO <sub>2</sub>	90,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12
Na <sub>2</sub> O	0,03
K <sub>2</sub> O	2,52
CaO	1,07
Perda ao fogo	3,33

**FONTE:** (Autor).

Com isso, é possível afirmar que a grande presença de SiO<sub>2</sub> contida no resíduo pode ser um agente de fortificação das ligações coesivas na formulação porque a presença do dióxido mencionado possui uma molécula dipolo permanente devida a presença de seus dois oxigênios, o que mantém a nuvem eletrônica da molécula toda próxima aos oxigênios devido à grande eletronegatividade do elemento, gerando um polo extremamente negativo e um polo extremamente positivo ao lado do silício (Si).

**Figura 17 – CCA.**



FONTE: (Autor).

## 6. ESTUDO DE CASO

Abaixo teremos a descrição completa dos materiais necessários para a produção dos adesivos, os equipamentos necessários e o guia utilizado.

### 6.1 Materiais e equipamentos utilizados

- Polímero terminado em silano;
- DINP;
- VTMO;
- HALS e absorvedor UV;
- Óleo de mamona hidrogenado;
- Carbonato de cálcio natural (sem tratamento) com tamanho de partícula de 6  $\mu\text{m}$ ;
- Cinza da casca de arroz;
- Aminosilano;
- Dibutil dilaurato de estanho;
- Cartucho para envase.
- Reator do tipo perfeitamente agitado (CSTR);
- Espátula para limpeza;
- Bomba de vácuo.

### 6.2 Procedimento

Para a realização dos testes, foi produzido 1 kg de cada adesivo.

Adicionar 150 gramas (g) do polímero terminado em silano no reator (FIGURA 18), 200 g do plastificante DINP, 10g da mistura de HALS e absorvedor UV diluída em VTMO e 20g do VTMO. Agitar a mistura no reator programando a velocidade da hélice de dispersão para 600 rotações por minuto (rpm) e a hélice homogeneização para 600 rpm (não diminuir a velocidade da homogeneização até o final da produção) por 3 minutos.

**Figura 18 – Reator tipo CSTR para teste.**



FONTE: (Autor).

Após o tempo de mistura, fundir 40g do óleo de mamona hidrogenado a uma temperatura de 90 graus célsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) e adicionar o óleo fundido na mistura. Ligar a hélice de dispersão em 1000 rpm juntamente com a homogeneização já estabelecida por 5 minutos. A velocidade de dispersão é aumentava nessa etapa para garantir a melhor mistura do óleo no adesivo e melhor sua propriedade reológica.

Com o fim da dispersão do óleo, adicione 569,5g de carbonato de cálcio e aumente a velocidade de dispersão para 1200 rpm por 5 minutos. O aumento propõe um cisalhamento da carga e melhor homogeneização no adesivo.

Finalmente após a dispersão da carga, adicione 10g de aminosilano na mistura e 0,5g do catalisador dibutil dilaurato de estanho e disperse a mistura utilizando 600 rpm na hélice de dispersão por 5 minutos. A partir desse ponto, o adesivo inicia seu processo de cura.

Ao final da catálise, aplique 8 bar de vácuo no reator por 3 minutos para a remoção de qualquer bolha de ar que tenha se incorporado no adesivo. Essa etapa é importante para que não ocorra uma eventual cura do adesivo dentro do cartucho após o envase.

Com o esgotamento do tempo e a remoção do ar, nivele a pressão no interior do reator e envase rapidamente o adesivo em um cartucho apropriado.

Para a produção do adesivo utilizando a cinza da casca de arroz, repita todas as etapas descritas e substitua o carbonato de cálcio por cinza da casca de arroz na mesma proporção.

### **6.3 Metodologia utilizada**

O método utilizado para verificar a viabilização da matéria-prima foi totalmente baseado na ISO 37: 2017, uma norma mundial aplicada para o mercado de borrachas e elastômeros que visa padronizar as análises mecânicas de tensão na ruptura, alongamento e dureza em adesivos, selantes e borrachas.

Para auxiliar os ensaios mecânicos requisitados pela norma, outros dois ensaios foram realizados: o de tempo de formação de película e de viscosidade. O objetivo da realização dos dois testes adicionais mencionados foi de estudar o efeito da cinza sobre a viscosidade final e a taxa de cura do adesivo

O ensaio considerado para a análise da melhoria ou não da substituição do carbonato de cálcio pela cinza da casca de arroz foi o de tensão na ruptura. Esse teste foi escolhido devido a sua ligação direta com a adesão.

A adesão, conforme conceituado no trabalho, é uma soma de dois fenômenos: as ligações adesivas e coesivas. As ligações coesivas se referem da interação entre os

componentes da formulação através das ligações do tipo Van Der Waals que cada um aplica sobre o outro, com isso, as ligações coesivas estão diretamente relacionadas com a adesão do produto.

O ensaio de tensão na ruptura mede a tensão necessária para romper o adesivo ao meio, o que pode ser traduzido como a tensão necessária para quebrar as ligações coesivas formadas pelos componentes da formulação. Com base nisso, quanto maior é a força aplicada para romper o adesivo, maior é a força coesiva que os componentes daquela formulação estão exercendo um sobre o outro e conseqüentemente maior é a adesão daquele produto.

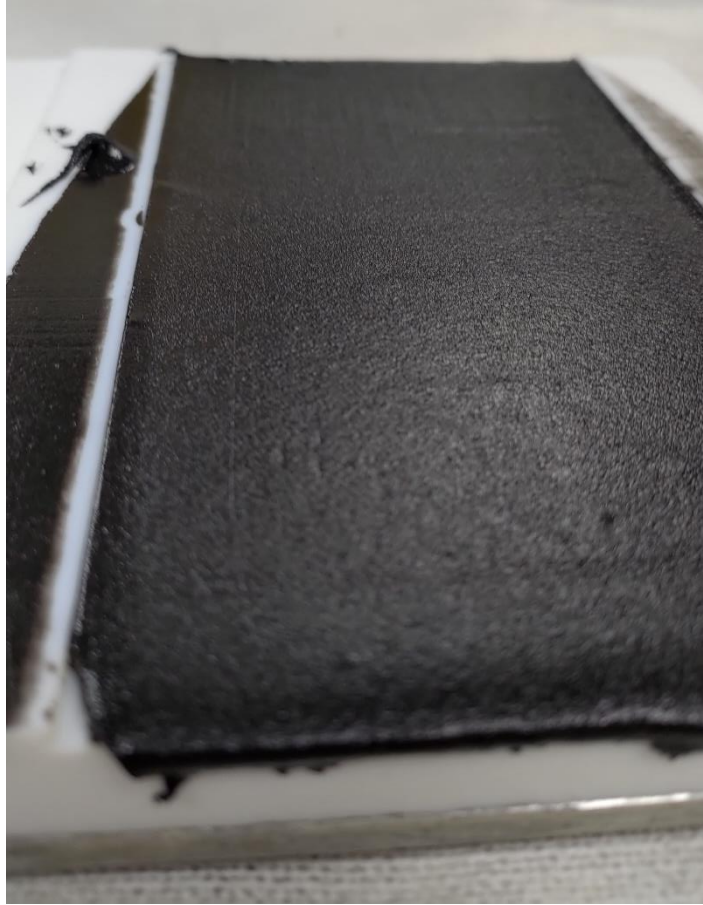
Por esse motivo o ensaio de tensão na ruptura foi escolhido como embasamento experimental para viabilizar ou não a utilização da cinza da casca de arroz. Caso o resultado da força total para romper o adesivo utilizando o resíduo for inferior do que utilizando o carbonato de cálcio, isso quer dizer que o material proposto gera ligações coesivas mais fracas e por isso possui uma adesão inferior ao adesivo utilizando a carga mineral.

A ISO 37 padroniza os ensaios realizados com base no padrão do corpo de provas, na padronização das condições do teste e no tratamento estatístico para obtenção do resultado. São realizados, com base na norma, os ensaios de tensão na ruptura, alongamento até a ruptura e dureza.

Antes da realização do teste em bancada, o adesivo deve ser aplicado em um corpo de prova padronizado e calibrado (FIGURA 19), onde esse adesivo terá uma espessura de 2 milímetros (mm). Após a aplicação do material, ele será conformado em seu estado final para teste através do corte em uma prensa pneumática (FIGURA 20) utilizando um molde em aço (FIGURA 21) baseado na ISO que cortará o adesivo em seu formato final para a padronização dos ensaios.

Antes do corte ser realizado, o adesivo precisa ser aplicado e permanecer em um local com temperatura e umidade controladas por 14 dias para assegurar a padronização de cura dos adesivos testados, então esse material descansa por 14 dias em uma temperatura de 23°C e uma umidade de 60% com uma variação máxima de + ou - 2.

**Figura 19 – Adesivo aplicado ao corpo de prova.**



FONTE: (Autor).

**Figura 20 – Prensa pneumática.**



FONTE: (Autor).

**Figura 21 – Molde para padronização do corpo de prova.**



FONTE: (Autor).

O corpo de prova recém cortado é então levado para a realização dos ensaios mecânicos como é demonstrado na figura 22. A norma requisita que sejam realizados 5 ensaios para cada teste utilizando 5 corpos de prova diferentes para um mesmo produto para que ao final dos ensaios, uma média simples dos resultados possa representar as características de tensão, alongamento ou dureza do produto (ISO 37, 2017). Outro pré-requisito importante mencionado é sobre a medição da espessura do corpo de prova antes do início de cada ensaio, então é realizado 5 medições da espessura do centro do corpo utilizando um relógio medidor de espessura analógico (FIGURA 23) para que a mediana do resultado possa representar a espessura do copo de prova durante o ensaio (ISO 37, 2017).

**Figura 22 – Corpo de prova cortado.**



FONTE: (Autor).

**Figura 23 – Relógio medidor de espessura.**



FONTE: (Autor).

Os ensaios de alongamento e de tensão na ruptura são realizados em conjunto em um equipamento chamado KRATOS (FIGURA 24), esse equipamento é um dinamômetro capaz de medir a tensão necessária para o adesivo se romper em seu meio e a elasticidade do mesmo até a o rompimento. O ensaio é realizado conforme a norma requisita a uma velocidade de 500 mm/s.

**Figura 24 – Equipamento para ensaio de tensão na ruptura e alongamento.**



FONTE: (Autor).

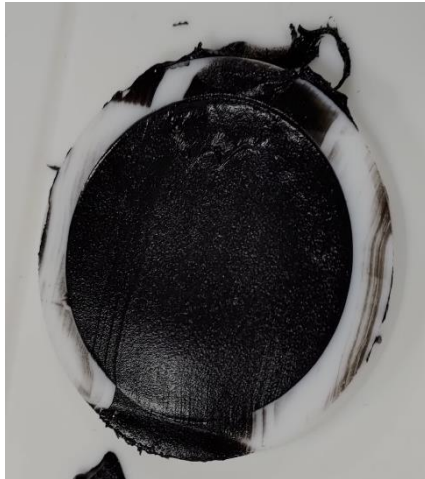
A dureza para elastômeros está relacionada com a força necessária para romper a camada exterior do material e é medida em uma escala chamada de Shore A, onde

temos um valor partindo do 0 até o 50. A partir do ponto 50 o elastômero entra em uma outra escala de dureza para elastômeros mais duros chamada Shore D.

A dureza é medida a partir de um corpo de prova padronizado (FIGURA 25) em formato circular com 6mm de espessura, esse material necessita de uma cura mínima de 14 dias corridos após a aplicação em um ambiente com temperatura e umidade padronizados em 23°C e 60% com uma variação máxima em + ou - 2.

O ensaio é realizado 5 vezes em cada corpo de prova, em 5 pontos diferentes do disco para assegurar uma distribuição dos resultados. Os resultados obtidos são somados e o valor da média é adotado como dureza do produto.

**Figura 25 – Corpo de prova para o ensaio de dureza.**



FONTE: (Autor).

**Figura 26 – Equipamento para o ensaio de dureza.**

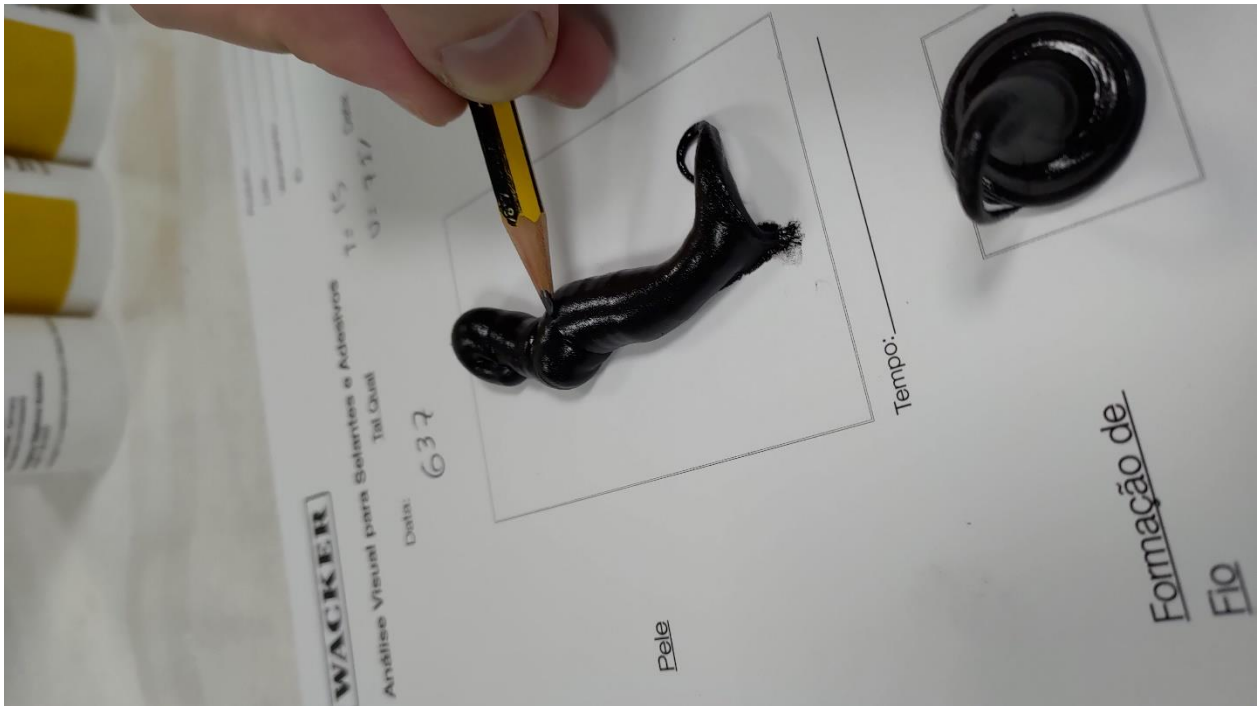


FONTE: (Autor).

O tempo de formação de película é o tempo total necessário para o adesivo passar do estado pastoso para o sólido em sua camada superficial. Ela é medida em minutos e não há uma padronização regional ou mundial.

A metodologia utilizada para a mensuração do ensaio foi adotada segundo a empresa WACKER CHEMIE AG, onde o adesivo é aplicado em uma folha dentro de uma sala com temperatura e umidade padronizados em 23°C e 60%. Com o auxílio de um grafite, a cada minuto passado a superfície do adesivo aplicado deve ser furada com a ponta do grafite até que o mesmo não grude mais, o que significa que a camada exterior do adesivo completou seu processo de cura.

**Figura 27 – Ensaio de tempo de formação de película.**



FONTE: (Autor).

A viscosidade foi medida através da técnica de reometria, que é a evolução tecnologia dos viscosímetros. O reometro é capaz de analisar não somente a viscosidade do produto mas a reologia do mesmo, medindo exatamente como o produto reage em função do estresse e do cisalhamento aplicado ao tempo, o que nos gera um gráfico com toda a atividade reológica do material em função do crescimento do cisalhamento aplicado conforme o tempo. O objetivo da utilização do reometro é de visualizar a atividade do material com o crescimento do cisalhamento e com a posterior diminuição do mesmo.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A dureza do adesivo após 14 dias de cura em ambiente controlado revelou que a utilização da cinza da casca de arroz como matéria-prima apresentou um resultado 50% superior ao resultado com a utilização do carbonato de cálcio. Porém a dureza de borrachas e elastômeros somente demonstra a tensão necessária para romper a camada externa do adesivo, gerando assim um furo no corpo. De maneira alguma a dureza dos adesivos influencia na adesão.

**Tabela 4 – Resultado do ensaio de dureza.**

Ensaio	Unidade	Carbonato de cálcio	Cinza da casca de arroz
Dureza	Shore A	42	63

FONTE: (Autor).

O tempo de formação de película foi realizado em um ambiente controlado em que a temperatura e a umidade correspondiam, respectivamente, a 23°C e 60%. O controle é fundamental porque o tempo de formação de película de um adesivo considerando o polímero terminado em silano é justamente a proporção de água disponível no ar atmosférico, que por sua vez depende diretamente do percentual de umidade e da influência da temperatura.

Ambos adesivos, utilizando cinza da casca de arroz ou não, apresentaram um resultado equivalente. Pela falta de diferença entre os resultados o teste foi desconsiderado, uma vez que o tempo de formação de película também não possui influência no processo de adesão.

**Tabela 5 – Resultado do ensaio de tempo de formação de película.**

Ensaio	Unidade	Carbonato de cálcio	Cinza da casca de arroz
Tempo de formação de película	Minutos	19	18

FONTE: (Autor).

O ensaio de viscosidade possui uma pequena influência sobre a adesão por ser parte do parâmetro de molhabilidade, porém a diferença entre os resultados com ambas matérias-primas foi muito baixa e por essa razão o parâmetro foi desconsiderado para avaliar a diferença de adesão entre os adesivos.

**Tabela 6 – Resultado do ensaio de viscosidade.**

Ensaio	Unidade	Carbonato de cálcio	Cinza da casca de arroz
Viscosidade	Mpa.s <sup>-1</sup>	1,26x10 <sup>6</sup>	1,45x10 <sup>6</sup>

FONTE: (Autor).

O ensaio de alongamento realizado possibilitou a visualização de uma queda no valor do parâmetro. A utilização da cinza da casca de arroz na produção do adesivo reduziu o parâmetro alongamento em 58% em relação ao ensaio do material produzido com carbonato de cálcio. O alongamento de um elastômero ou de uma borracha significa quantos milímetros o adesivo se alonga com a aplicação de uma força até que o mesmo entre em sua deformação plástica. Considerando a utilização do material como um adesivo para construção civil, um adesivo que possua 70% de alongamento não é necessariamente inferior ao material que possua mais porque a ação do produto será somente de colar um material em outro e mantê-lo colado. Um adesivo que possui 70% de alongamento é um adesivo que já possui um grande poder de alongamento, de elasticidade antes de sua deformação plástica e por isso o parâmetro alongamento não foi utilizado como base para a identificação de uma melhor adesão, visto que o parâmetro alongamento não possui relação alguma com uma melhor ou pior adesão.

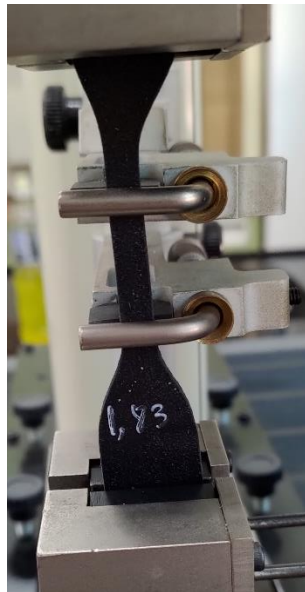
**Tabela 7 – Resultado do ensaio de alongamento.**

Ensaio	Unidade	Carbonato de cálcio	Cinza da casca de arroz
Alongamento	%	185,73	78

FONTE: (Autor).

A tensão na ruptura, conforme foi conceituado anteriormente, é um indicativo da interação coesiva entre os componentes da formulação uma vez que o ensaio (FIGURA 27) mede a tensão necessária para romper o corpo de prova ao meio, ou seja, a tensão necessária para romper as ligações coesivas formadas pelo adesivo. Portanto ao realizar o ensaio de tensão na ruptura é possível medir também a força das ligações coesivas da formulação proposta.

**Figura 28 – Ensaio de tensão na ruptura.**



FONTE: (Autor).

O ensaio utilizado como parâmetro para a validação ou não da utilização da cinza da casca de arroz na produção de um adesivo foi o de tensão na ruptura devido a possibilidade de medir a força das ligações coesivas formadas com o resíduo e com o carbonato de cálcio, então o resultado do ensaio reflete diretamente no resultado de adesão do adesivo, quanto maior for o resultado do parâmetro, maior são as forças coesivas e por consequência maior será a adesão.

O resultado do adesivo que utilizou a cinza da casca de arroz como matéria-prima em sua produção apresentou um aumento de 117% no parâmetro tensão na ruptura em relação ao resultado obtido com a utilização do carbonato de cálcio da formulação. O que significa que a utilização do resíduo aumentou de maneira considerável as forças coesivas do produto (formando ligações mais resistentes) e dessa maneira aumentou a adesão.

**Tabela 8 – Resultado do ensaio de tensão na ruptura.**

Ensaio	Unidade	Carbonato de cálcio	Cinza da casca de arroz
Tensão na ruptura	N.mm <sup>-2</sup>	1,07	2,33

FONTE: (Autor).

## 8 CONCLUSÃO

A utilização da cinza da casca de arroz em substituição ao carbonato de cálcio como matéria-prima na produção de um adesivo a base de polímero terminado em silano, provou experimentalmente um aumento no resultado do ensaio mecânico de tensão na ruptura. Isso significa que o resíduo da casca de arroz produziu ligações coesivas (ou forças secundárias de Van Der Waals) mais fortes e resistentes, o que acarreta diretamente em uma adesão mais promissora e concisa. Com o aumento da adesão do produto pela utilização da cinza da casca de arroz, é possível afirmar que o adesivo produzido a partir do resíduo é mais resistente e forte do que a utilização recorrente com a carga mineral. Dessa maneira, o aproveitamento do resíduo é uma alternativa sustentável e eficaz para a produção de adesivos, tornando todo o processo alternativo como tecnicamente viável.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGEL, Juan Daniel Martínez; VÁSQUEZ, Tatiana Gisset Pineda. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. **Química Nova**. Santa Catarina, v. 32, n. 05, p. 1110-1114, dez. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS QUÍMICAS. **ESTATÍSTICAS DO SEGMENTO DE COLAS, ADESIVOS E SELANTES**: 2006 a 2018. São Paulo: ABIQUIM, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 37: borrachas vulcanizadas ou termoplásticas**: determinação das propriedades de tensão, deformação e tração. São Paulo: ABNT, 2017.

CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião, V. **CIÊNCIA DOS POLÍMEROS**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010.

COSTA, Wanderley da. **Comportamento das forças de adesão do adesivo selante de silicone e do mastic butílico sob o efeito da radiação ionizante**. Orientador: Prof. Dr. Hélio Wiebeck. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2012.

COSTA, Wanderley da; SILVA, Leonardo, G, A; WIEBECK, Hélio. Comportamento das forças de aderência do adesivo selante de silicone e mastic butílico. **Polímeros**. São Paulo, v. 21, n. 01, p. 23-26, jul. 2011.

COUTINHO, Margareth. **Avaliação da adaptação à dentina de alguns agentes de proteção com ou sem sistema restaurador adesivo, em função de diferentes tratamentos da superfície dentinária**. Orientador: Prof. Dr. José Mondelli. 2000. Tese (Doutorado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo, 2000.

DELLA, Viviana Possamai. **Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinza de casca de arroz**. Orientador: Dachamir Hotza. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

DELLA, Viviana Possamai; HOTZA, Dachamir. Estudo comparativo entre a sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**. Santa Catarina, v. 29, n. 06, p. 1175-1179, mar. 2006.

DELLA, Viviana Possamai; KÜHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**. Santa Catarina, v. 24, n. 06, p. 778-782, maio. 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**. Santa Catarina, v. 10, n. 02, p. 22-25, mar/abr. 2005.

FOLETTTO, Edson Luiz *et al.* Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**. Rio Grande do Sul, v. 28, n. 06, p. 1055-1060, mar. 2005.

FRAGATA, Fernando; AMORIM, Cristina, ORDINE Alberto P. Desempenho de tintas de acabamento frente às radiações ultravioleta, UVA e UVB, e condensação de umidade. **Corrosão e Proteção de Materiais**. v. 29, n. 03, p. 91-98, mai. 2010.

GONZÁLES, Isabel Valério; HUPFFER, Haide Maria; JAHNO, Vanusca Dalosto. Os riscos ambientais da indústria de adesivos. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**. Rio Grande do Sul, v. 38, n. 01, p. 787-802, ago. 2016.

JUDITH, B, S, R, L. **Influencia del viniltrimetoxisilano como promotor de adherencia por polimerización em pintura satinada**. Orientador: M.Sc. Ruben Dario Sachun Garcia. 2019. Monografia (Bacharel em Engenharia Química) – Facultad de Ingeniería Química e Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo, 2019.

KELLY, I, B, T, J, M, F. **Evaluación de la expansión de células mononucleares humanas de sangre de cordón umbilical en presencia de dietil ftalato, dietilhexil ftalato y diisononil ftalato**. Orientador: Dr. Antonio De León Rodríguez. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência em Biologia Molecular) – Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, 2017.

LEITÃO, Ana Catarina Carneiro. **Aplicação de um método de correlação de imagem para a determinação da tenacidade à fratura em corte de adesivos estruturais**. Orientador: Raul Duarte Salgueiral Gomes Campilho. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Politécnico do Porto, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2015.

LIMA, Antônio Bastos Torres. **Aplicações de cargas minerais em polímeros**. Orientador: Prof. Dr. Henrique Kahn. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2007.

MIRANDA, Gilliani Peixoto. **Modelagem e simulação de reatores de leito fluidizado para gaseificação da biomassa**. Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto; Príamo Albuquerque Melo Júnior. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

NASCIMENTO, Christine Rabello. **SÉRIE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS: reologia e reometria aplicadas ao estudo de polpas minerais**. 1. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2008.

NOLL, Walter. **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF SILICONES**. 2. ed. Orlando: Academic Press, 1968.

PAOLI, Marco-Aurelio de. **DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS**. 2. ed. São Paulo: Chemkeys, 2008.

POCIUS, Alphonsus V. **ADHESION AND ADHESIVES TECHNOLOGY**: na introduction. 3. ed. Munique: Hanser, [2012?].

QUINI, Josué Garcia. **Adesivos estruturais uretânicos aplicados a combinações de compósitos, plásticos e metais**. Orientador: Dr. Gerson Marinucci. 2011. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2011.

REIS, Débora Walter dos. **Análise da dinâmica processual dos estudos de impacto ambiental na mineração e outros pareceres técnicos no estado de Minas Gerais**. Orientador: Prof. Dr. Hernani Mota de Lima. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

SILVA, Erik dos Santos. **Efeito da incorporação de sílica tratada com aminosilano nos nanocompósitos PMMA/SAN/SÍLICA**. Orientador: Edson Noriyuki Ito. 2017. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

SILVA, Jéssica Raquel Maciel Barbosa da. **Uso da técnica de emissão acústica na investigação do comportamento mecânico do polipropileno fotoestabilizado e envelhecido artificialmente**. Orientador: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, 2017.

SOUZA, Bruno Almeida *et al.* Análise dos indicadores PIB nacional e PIB da indústria da construção civil. **Revista de Desenvolvimento Econômico**. Salvador, v. 17, n. 31, p. 140-150, jan/jun. 2015.

WACKER CHEMIE AG. **GENIOSIL**. Munique. 01. jul. 2020. Wacker: Geniosil. Disponível em: <https://www.wacker.com/cms/en-br/products/brands/geniosil/geniosil.html>. Acesso em 01 jul. 2020.