

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

GUILHERME BIANCO BORGES

ADIÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ EM MATRIZ DE EPÓXI

SÃO LEOPOLDO

2013

GUILHERME BIANCO BORGES

ADIÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ EM MATRIZ DE EPÓXI

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes
Coorientadora: Prof. Dra. Tatiana Louise da Rocha

SÃO LEOPOLDO

2013

B732a Borges, Guilherme Bianco

Adição de cinza de casca de arroz em matriz de epóxi / Guilherme Bianco Borges. -- 2013.

123 f. ; il. ; 30cm.

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Vale do Rio dos Sinos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, São Leopoldo, RS, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes; Coorientadora: Prof. Dra. Tatiana Louise da Rocha.

1. Engenharia civil. 2. Cinza de casca de arroz. 3. Polímeros. 4. Materiais compostos. 5. Semicondutores I. Título. II. Moraes, Carlos Alberto Mendes. III. Rocha, Tatiana Louise da.

CDU 624

Catálogo na Publicação:

Bibliotecário Eliete Mari Doncato Brasil - CRB 10/1184

GUILHERME BIANCO BORGES

“ADIÇÃO DE CINZA DE CASCA DE ARROZ EM MATRIZ DE EPOXI”

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

Aprovada em 27 de fevereiro de 2013.



Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes
Orientador - UNISINOS



Prof. Dr. Cláudio de Souza Kazmierczak
Coordenador do PPGEC/UNISINOS



Profa. Dra. Tatiana Louise Avila de Campos Rocha
Coorientadora - UNISINOS

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Daniela Mostafaei Miglinvaca Osório - FEEVALE



Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm - UNISINOS

A execução desta pesquisa, assim como
desta dissertação não seria possível sem o auxílio de amigos e profissionais que de alguma
maneira foram cruciais.

AGRADECIMENTOS

Ao concluir este trabalho não poderia deixar de agradecer a todos que estiveram ao meu lado, incentivando-me do início ao fim. Meus sinceros agradecimentos:

- A minha mãe Ronilda Bianco Borges pela dedicação, carinho e preocupação.

-As minhas queridas irmãs Solange e Jaqueline que sempre me deram apoio.

- A minha esposa Vania, pelo tempo de convívio ausente e pela paciência, dedicação e amor incondicional no decorrer desta etapa de minha vida.

- Ao professor Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes, pela dedicação e persistência para a execução e conclusão desta dissertação;

-Aos professores de Pós-Graduação em Engenharia Civil, pelos ensinamentos que me foram passados, que possibilitaram o desenvolvimento da pesquisa e sucesso da mesma;

-Aos funcionários dos laboratórios de Materiais de Construção, Ensaios Mecânicos, Geologia e Maquetaria pelo apoio na produção dos corpos de prova, bem como nos ensaios físicos dos mesmos.

-Aos funcionários e bolsistas dos laboratórios de Caracterização e Valorização de Materiais, (LCVMAT) e de Metalurgia Física (LAMEF), da UNISINOS pelo apoio nas análises e caracterização da cinza de casca de arroz e sílica natural;

-Por fim aos meus filhos Tainá e Kelvin, que representam a minha força propulsora para realizar este trabalho.

“Nenhum homem realmente produtivo pensa, como se estivesse escrevendo uma dissertação”.

(EINSTEIN)

RESUMO

A geração de resíduos está diretamente relacionada com o equilíbrio ecológico e com a própria sobrevivência do homem. A sociedade de consumo atual ainda tem o vício de extrair da natureza a matéria prima a qual é transformada em diversos produtos, e depois de usá-la, os resíduos são descartados, muitas vezes, em áreas inapropriadas, caracterizando uma relação predatória com o meio ambiente. Assim, uma grande quantidade de materiais recicláveis que poderiam ser reciclados e/ou reaproveitados, a partir dos resíduos gerados, são inutilizados ou desvalorizados em função de seu destino final em aterros industriais. Neste contexto, o setor da agroindústria é um grande gerador de resíduos através da casca de arroz (CA) quando esta é transformada em energia gerando como excedente a cinza de casca de arroz (CCA). Frente a esta realidade é proposto um estudo da utilização da CCA, oriunda da queima de CA, na confecção de compósitos utilizando termorrígidos como matrizes, promovendo a sua reciclagem para a elaboração de novos produtos que tenham utilidade comercial e valor agregado. Assim pensando, procurou-se ressaltar a utilidade contida na confecção de compósitos de CCA, como matéria prima, por exemplo, para encapsulamento de semicondutores. Neste sentido, as propriedades químicas e físicas do compósito de Epóxi com CCA foram avaliadas em comparação com o compósito de Epóxi contendo sílica natural, na qual é matéria prima para encapsulamento de semicondutores. De acordo com os resultados dos ensaios realizados na matéria prima, compósitos da CCA e a sílica natural conclui-se que as propriedades dos dois materiais são semelhantes, apresentando algumas diferenças como a viscosidade, absorção de água, tração e flexão em que os valores da CCA para estes ensaios são maiores comparados com a sílica natural. Estas propriedades poderiam resultar em um produto não compatível com as exigências estabelecidas para o encapsulamento de semicondutores. O controle destas propriedades, como uma granulometria adequada da CCA para obter uma viscosidade próxima da sílica natural, a utilização de CCA na forma de estrutura cristalina o que favorece uma forma mais compacta, diminuindo a tendência de absorção de água são formas de aproximar as características da CCA com a sílica natural, o que indica a possibilidade de utilização da CCA em substituição a sílica natural como matéria prima para compósitos de engenharia, por exemplo, no encapsulamento de semicondutores.

Palavras-chaves: Cinza de casca de arroz. Polímero. Materiais compósitos. Semicondutores.

ABSTRACT

The generation of waste is directly related with the ecological balance and with man's own survival. The present consumer society of today also has the habit to extract raw material which is transformed in different products and after used the exceeding they are discarded in appropriate areas, attributing a predatory relation with the environment. Then, these big quantities of recycled products that could be useful from the waste generation are useless or worthless in its end. In this context it is worth to remind that the agricultural and industrial sectors are big generators of waste throughout of the Rice Husk (RH), when this becomes energy generating exceed for Rice Husk Ashes (RHA). On the face of this reality is propose a study about the utilization of the (RHA), natural residual originated from the burn of Rice Husk (RH), in the production of "composites" using "thermoset" like matrixes, simplifying its recycling and in simultaneously promoting the production of new products has commercial use and value associated. Assuming so, we aim to point out the utility of using "composites" (RHA) to elaborate a study aimed the use of "composites" as raw material to cover semiconductors. For this aspect of the study, it is worth to, of the chemical and physical properties of the composites of "Epoxy" with natural "silica, which is raw material to cover semiconductors. According to the test results of raw materials and of composites CCA and natural silica and concluded that the properties of the two materials are similar, with some differences as viscosity, water absorption, tensile and flexural wherein the of CCA for these assays are larger compared to natural silica. The control of these properties, such as a particle size suitable for CCA a viscosity close to natural silica, the use of CCA in the form of crystalline structure which favors a more compact form, thus reducing the tendency for water absorption are ways of approximating the characteristics CCA with natural silica, resulting in the possibility of using silica CCA substituting natural raw materials for semiconductor encapsulation.

Headworks: Rice Husk Ash. Polymer. Composite materials. Semiconductors.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Micrografia CCA (aumento 80x)..... | 28 |
| Figura 2 - Micrografia da CCA moída (aumento 80X)..... | 28 |
| Figura 3 - Estrutura do polímero linear | 32 |
| Figura 4 - Estrutura do polímero ramificado | 32 |
| Figura 5 - Diferença estrutural entre polímeros..... | 33 |
| Figura 6 - Classificação dos materiais compósitos..... | 34 |
| Figura 7 - Diferenciação entre distribuição e dispersão | 36 |
| Figura 8 - Exemplos de alguns semicondutores | 42 |
| Figura 9 - Diagrama esquemático mostrando um semicondutor encapsulado | 44 |
| Figura 10 - Diagrama esquemático mostrando uma composição típica de um EMC para semicondutor | 44 |
| Figura 11 - Exemplo de um composto de moldagem de epóxi em formas de pó e pellet..... | 45 |
| Figura 12 - Modelo de fluxo de processo de transferência para um EMC | 45 |
| Figura 13 - Diagrama de projeto de fabricação de EMC..... | 46 |
| Figura 14 - Ilustração por etapas da transferência do processo de moldagem | 47 |
| Figura 15 - Ilustração esquemática um único ponto de alimentação do EMC pelo | 48 |
| Figura 16 - Ilustração esquemática de vários pontos de alimentação do EMC..... | 48 |
| Figura 17 - Relação entre a deformação do fio e a viscosidade de moldagem EMC | 50 |
| Figura 18 - Etapas do processo de aquecimento e resfriamento..... | 52 |
| Figura 19 - Variação das propriedades de acordo com a quantidade da Carga..... | 53 |
| Figura 20 - Etapas do programa experimental..... | 55 |
| Figura 21 - fluxograma da obtenção da cinza da casca de arroz | 57 |
| Figura 22 - Moinho de Bolas..... | 61 |
| Figura 23 - Procedimento Experimental..... | 62 |
| Figura 24 - Fluxograma dos ensaios de caracterização da matéria prima CCA e Sílica Natural | 64 |
| Figura 25 - Fluxograma dos ensaios de caracterização dos compósitos da CCA e Sílica Natural | 65 |
| Figura 26 - Desenho do circuito do método de duas pontas. | 68 |
| Figura 27 - Molde da CCA..... | 73 |
| Figura 28 - Molde da Sílica | 73 |
| Figura 29 - Prensa74Figura 30 - Geometria e dimensões dos corpos de prova para o ensaio de tração | 75 |
| Figura 31 - Máquina de ensaios de Tração e Flexão | 76 |

| | |
|--|-----|
| Figura 32 - Corpos de prova com CCA..... | 76 |
| Figura 33- Corpos de prova com Sílica Natural..... | 77 |
| Figura 34 - Corpos de prova com CCA..... | 78 |
| Figura 35 - Corpos de prova com sílica fundida..... | 78 |
| Figura 36 - Ilustração dos corpos de prova submetidos ao procedimento de flexão..... | 79 |
| Figura 37 - Misturador e Prensa..... | 80 |
| Figura 38 - Distribuição granulométrica da CCA..... | 83 |
| Figura 39 - Distribuição granulométrica da sílica natural..... | 83 |
| Figura 40 - Comparativo entre as viscosidades da CCA e sílica natural..... | 85 |
| Figura 41 - Distribuição do diâmetro dos poros da CCA..... | 87 |
| Figura 42 - Distribuição do volume de Intrusão da CCA..... | 87 |
| Figura 43 - Distribuição do diâmetro dos poros da Sílica..... | 88 |
| Figura 44 - Distribuição do volume de Intrusão da Sílica..... | 88 |
| Figura 45 - Difratoograma da amostra CCA mostrando a fase Cristobalita SiO ₂ (1)..... | 89 |
| Figura 46 - Difratoograma da amostra Sílica Natural..... | 90 |
| Figura 47 - Micrografia CCA (aumento 500 X)..... | 91 |
| Figura 48 - Micrografia Sílica Natural (aumento 500 X)..... | 91 |
| Figura 49 - Micrografia CCA 60% (aumento 500 X)..... | 92 |
| Figura 50 - Micrografia Sílica 60% (aumento 500 X)..... | 92 |
| Figura 51 - Micrografia CCA 40% (aumento 1000 X)..... | 93 |
| Figura 52 - Micrografia Sílica Natural 40% (aumento 1000 X)..... | 93 |
| Figura 53 - Morfologia de partículas sedimentares..... | 94 |
| Figura 54 - Spectrum (20% CCA)..... | 94 |
| Figura 55 - Micrografia CCA 20%..... | 96 |
| Figura 56 - Micrografia Sílica 20%..... | 96 |
| Figura 57 - Análise termogravimétrica da CCA..... | 97 |
| Figura 58 - Análise termogravimétrica da sílica natural..... | 97 |
| Figura 59 - Análise térmica diferencial da CCA..... | 98 |
| Figura 60 - Análise térmica diferencial da Sílica Natural..... | 98 |
| Figura 61 - Análise termogravimétrica do compósito da CCA..... | 99 |
| Figura 62 - Análise termogravimétrica do compósito contendo sílica natural..... | 100 |
| Figura 63 - Comparativo de absorção entre a CCA e a Sílica e Epóxi..... | 102 |
| Figura 64 - Análise comparativo de Resistência a Tração..... | 104 |
| Figura 65 - Análise Comparativo do Módulo de Elasticidade..... | 105 |
| Figura 66 - Comparativo de flexão entre a CCA, Sílica e Epóxi..... | 106 |

LISTA DE EQUAÇÕES

| | |
|---|----|
| Fórmula Química 1- Estrutura: Monômero Epóxi | 37 |
| Fórmula Química 2 - Resina epóxi à base de Bisfenol A..... | 38 |
| Fórmula Química 3 - Resina epóxi à base de Bisfenol F e/ou Novolac | 38 |
| Fórmula Química 4 - Resina epóxi Bromadas | 38 |
| Fórmula Química 5 - Resina epóxi flexíveis..... | 39 |
| Fórmula Química 6 - Reações dos grupos epóxi com aminas primárias e secundárias | 41 |
| Fórmula Química 7 - Fórmula estrutural da resina SQ 2004 | 58 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|----|
| Quadro 1 - Ensaio de Caracterização da CCA e Sílica Natural..... | 63 |
|--|----|

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 - Composição química de CCA, segundo vários autores | 25 |
| Tabela 2 - Distribuição granulométrica das partículas | 27 |
| Tabela 3 - Propriedades típicas do material para encapsulamento de semicondutores | 53 |
| Tabela 4 - Propriedades da Resina epóxi SQ 2004 e do endurecedor SQ 3131 | 59 |
| Tabela 5 - Composição Química Quantitativa da Matéria Prima na forma de óxido | 81 |
| Tabela 6 - Configuração Granulométrica da CCA | 82 |
| Tabela 7 - Configuração Granulométrica da Sílica Natural | 83 |
| Tabela 8 - Comparativo granulométrica da CCA e da sílica natural | 84 |
| Tabela 9 - Análise química indicativa de 20, 40 e 60 % de CCA via EDS (MEV) | 95 |
| Tabela 10 - Resultados do ensaio de absorção de água | 101 |
| Tabela 11 - Epóxi Puro | 117 |
| Tabela 12 - Epóxi com 20% de CCA | 117 |
| Tabela 13 - Epóxi com 40% de CCA | 118 |
| Tabela 14 - Epóxi com 60% de CCA | 118 |
| Tabela 15 - Epóxi com 20% de Sílica Natural | 119 |
| Tabela 16 - Epóxi com 40% de Sílica Natural | 119 |
| Tabela 17 - Epóxi com 60% de Sílica Natural | 120 |
| Tabela 18 - Resultados Epóxi Puro | 120 |
| Tabela 19 - Resultados Epóxi com 20% de CCA | 121 |
| Tabela 20 - Resultados Epóxi com 40% de CCA | 121 |
| Tabela 21 - Resultados Epóxi com 60% de CCA | 122 |
| Tabela 22 - Resultados Epóxi com 20% de sílica natural | 122 |
| Tabela 23 - Resultados Epóxi com 40% de Sílica Natural | 123 |
| Tabela 24 - Resultados Epóxi com 60% de Sílica Natural | 123 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|----------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| AMBEV | Companhia de Bebidas das Américas |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> |
| DBO | Demanda Química de Oxigênio |
| DG | Distribuição Granulométrica |
| DGEB A | Éter de diglicidil bisfenol A |
| DRX | Difração de Raios-X. |
| DTG | Análise Térmica Diferencial |
| EDS | Espectrometria por dispersão de Energia |
| IPDA | Isoforonadamina |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MFA | Microscopia de Força Atômica |
| N | Unidade de Força (Newton) |
| PADIS | Programa de Aceleração de Desenvolvimento da Indústria de Semicondutores |
| TG | Termogravimétrica |
| UNISINOS | Universidade do Vale do Rio dos Sinos |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--------------------------|---------------------|
| Al_2O_3 | Óxido de Alumínio |
| Br | Bromo |
| C | Carbono |
| CaO | Óxido de Cálcio |
| CH_3 | Metil |
| Fe | Ferro |
| Fe_2O | Óxido de Ferro |
| H | Hidrogênio |
| K | Potássio |
| K_2O | Óxido de Potássio |
| Mg | Magnésio |
| MgO | Óxido de Magnésio |
| MnO | Óxido Manganês |
| Na | Sódio |
| Na_2O | Óxido de Sódio |
| Na_2SO_4 | Sulfato de Sódio |
| O | Oxigênio |
| OH | Hidroxilas |
| P_2O_5 | Óxido de Fósforo |
| SiO_2 | Dióxido de Silício |
| SO_3 | Trióxido de Enxofre |
| TiO_2 | Dióxido de Titânio |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 19 |
| 1.1 JUSTIFICATIVAS | 20 |
| 1.2 OBJETIVOS | 21 |
| 1.2.1 Objetivos Específicos | 22 |
| 1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA | 22 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 23 |
| 2.1 CASCA DE ARROZ (CA) | 23 |
| 2.1.1 Aplicação da Casca de Arroz | 23 |
| 2.2 CINZA DA CASCA DE ARROZ | 24 |
| 2.2.1 Características da CCA | 24 |
| 2.2.2 Beneficiamento da CCA Através do Tratamento Físico | 26 |
| 2.2.3 Aplicação da Cinza de Casca de Arroz (CCA) | 29 |
| 2.2.3.1 Aplicação da CCA na Produção de Cimento | 29 |
| 2.2.3.2 Aplicação da Cinza de Casca de Arroz como Adsorvente | 29 |
| 2.2.3.3 Aplicação da CCA como Artefatos de Borracha | 29 |
| 2.2.3.4 Método para Produção da Sílica Pura Com CCA | 30 |
| 2.2.3.5 Sílica Natural | 30 |
| 2.3 POLÍMEROS | 31 |
| 2.3.1 A Química dos Polímeros | 31 |
| 2.3.1.1 Resinas Termoplásticas | 32 |
| 2.3.1.2 Resinas Termorrígidas | 32 |
| 2.4 MATERIAIS COMPÓSITOS | 33 |
| 2.4.1 Compósitos Reforçados com Fibras | 33 |
| 2.4.2 Compósitos Reforçados com Partículas | 34 |
| 2.4.3 Processos de Formação de Compósito | 35 |
| 2.4.4 Epóxi | 36 |
| 2.4.5 Cura | 39 |
| 2.4.6 Agentes de Cura | 40 |
| 2.4.6.1 Polimercaptanas | 40 |
| 2.4.6.2 Aminas Cicloalifáticas | 40 |
| 2.5 SEMICONDUTORES | 41 |
| 2.5.1 Encapsulamento de Semicondutores | 42 |
| 2.5.2 Processo de Moldagem do EMC | 46 |

| | |
|--|-----------|
| 2.5.3 Propriedades Relevantes do Epóxi para Encapsulamento | 49 |
| 2.5.3.1 Moldabilidade | 49 |
| 2.5.3.2 Adesão | 50 |
| 2.5.3.3 Permeabilidade | 50 |
| 2.5.3.4 Efeitos Químicos | 51 |
| 2.5.3.5 Condutividade Térmica | 51 |
| 2.5.3.6 Propriedades Elétricas | 52 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 54 |
| 3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL | 54 |
| 3.1.1 Materiais | 56 |
| 3.1.1.1 Obtenção da CCA | 56 |
| 3.1.1.2 Resina Epóxi | 57 |
| 3.1.1.3 Endurecedores ou Agente de Cura | 58 |
| 3.1.1.4 Sílica Natural | 59 |
| 3.1.1.5 Desmoldantes | 60 |
| 3.1.2 Moagem da CCA | 60 |
| 3.1.3 Incorporação de CCA e Sílica na Matriz Polimérica | 61 |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAS | 63 |
| 3.2.1 Caracterização da CCA e Sílica Natural | 63 |
| 3.2.2 Fluorescência de Raios-X | 66 |
| 3.2.3 Determinação Granulométrica das Cargas | 66 |
| 3.2.4 Perda ao Fogo | 67 |
| 3.2.5 Viscosidade das Misturas Utilizadas | 67 |
| 3.2.6 Condutividade Elétrica | 67 |
| 3.2.7 Porosimetria | 69 |
| 3.2.8 Difração de Raios-X | 69 |
| 3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura | 70 |
| 3.2.10 Microscopia de Força Atômica | 70 |
| 3.2.11 Caracterização Térmica | 71 |
| 3.2.12 Absorção de água | 71 |
| 3.2.13 Moldagem dos Corpos de Prova para Absorção de Água e Condutividade Elétrica | 72 |
| 3.2.14 Ensaios Mecânicos | 74 |
| 3.2.14.1 Ensaios de Tração | 75 |
| 3.2.14.2 Ensaios de Flexão | 77 |

| | |
|---|------------|
| 3.2.14.3 Moldagem dos Corpos de Prova com Resina Epóxi para Ensaios Mecânicos..... | 79 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 81 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA | 81 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA MATÉRIA PRIMA | 82 |
| 4.2.1 Análise Granulométrica da CCA | 82 |
| 4.2.2 Análise Granulométrica da Sílica natural..... | 83 |
| 4.2.3 Perda ao Fogo | 84 |
| 4.2.4 Viscosidade..... | 84 |
| 4.2.5 Condutividade Elétrica | 86 |
| 4.2.6 POROSIMETRIA DA CCA..... | 86 |
| 4.2.7 Porosimetria da Sílica Natural..... | 87 |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL..... | 89 |
| 4.3.1 Difração de Raios -X | 89 |
| 4.3.2 Análise Microscópica..... | 90 |
| 4.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 91 |
| 4.3.2.2 Espectrometria por dispersão de Energia (EDS) dos compósitos | 94 |
| 4.3.2.3 Microscopia de Força Atômica dos Compósitos..... | 95 |
| 4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA..... | 97 |
| 4.4.1 Caracterização Térmica da Matéria prima da CCA e Sílica Natural..... | 97 |
| 4.4.2 Caracterização Térmica do compósito de 40% de dosagem de CCA..... | 99 |
| 4.4.3 Caracterização Térmica do compósito de 40% de dosagem da Sílica Natural | 99 |
| 4.5 ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS COMPÓSITOS DO EPÓXI, CCA E SÍLICA NATURAL | 101 |
| 4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS .. | 103 |
| 4.6.1 Comparativo entre Epóxi puro, CCA e Sílica Natural em relação os ensaios de Tração | 104 |
| 4.6.2 Ensaios de Resistência a Flexão..... | 106 |
| 4.6.2.1 Comparativo entre Epóxi, CCA e Sílica Natural em relação os ensaios de flexão | 106 |
| 5 CONCLUSÃO..... | 109 |
| 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 110 |
| REFERÊNCIAS | 111 |
| Apêndice A - Dados dos ensaios de tração para os corpos de prova com Epóxi puro ... | 117 |
| Apêndice B - Dados dos ensaios de tração para os corpos de prova com 20% de CCA confeccionados conforme o desenho da fig. 29 (a) | 117 |
| Apêndice C - Dados dos ensaios de tração para os corpos de prova com 40% de CCA | 118 |

| | |
|--|------------|
| Apêndice D - Dados dos ensaios de tração para os corpos de prova com 60% de CCA. | 118 |
| Apêndice E - Dados dos ensaios de tração para os corpos de prova com Epóxi com 20% de Sílica Natural | 119 |
| Apêndice F - Dados dos ensaios de tração para os corpos de prova com Epóxi com 40% de Sílica Natural | 119 |
| Apêndice G - Dados dos ensaios de tração para os corpos de prova com Epóxi com 60% de Sílica Natural. | 120 |
| Apêndice H - Dados dos ensaios de flexão para os corpos de prova com Epóxi puro confeccionados conforme o desenho da fig. 29 (b)..... | 120 |
| Apêndice I - Dados dos ensaios de flexão para os corpos de prova com 20% de CCA confeccionados conforme o desenho da fig. 29 (b)..... | 121 |
| Apêndice J - Dados dos ensaios de flexão para os corpos de prova com 40% de CCA . | 121 |
| Apêndice L - Dados dos ensaios de flexão para os corpos de prova com 60% de CCA. | 122 |
| Apêndice M - Dados dos ensaios de flexão para os corpos de prova com Epóxi puro confeccionados conforme o desenho da fig. 29 (b)..... | 122 |
| Apêndice N - Dados dos ensaios de flexão para os corpos de prova com Epóxi puro confeccionados conforme o desenho da fig. 29 (b)..... | 123 |
| Apêndice O - Dados dos ensaios de flexão para os corpos de prova com Epóxi puro confeccionados conforme o desenho da fig. 29 (b)..... | 123 |

1 INTRODUÇÃO

Alguns pesquisadores como Foletto et al. (2005) defendem a ideia de que a queima controlada da CA pode ser utilizada diretamente na secagem do arroz em casca, através da utilização de gases quentes. Esta forma de geração de energia é uma alternativa praticável do ponto de vista tecnológico e ecológico. A casca possui um poder calorífico (aproximadamente 16,3MJ/kg) podendo ser utilizada como combustível. (ARMESTO et al., 2002).

Ao mesmo tempo em que busca a auto-suficiência energética através da queima da CA deve-se ter a consciência das consequências desta queima numa perspectiva abrangente, pois estas medidas acarretam uma grande geração de resíduos de CCA. Os inconvenientes daí resultantes com a colocação deste resíduo em áreas inapropriadas causam distúrbios que podem significar agressão irreparável à vida (flora e fauna) existente nos corpos receptores (rios e riachos).

Pesquisadores como Armesto, Hoffmann, Moraes e Calheiro buscam alternativas para o reaproveitamento ou reciclagem da Cinza de Casca de Arroz (CCA) em diferentes segmentos industriais em função do principal constituinte da CCA, a sílica. Moraes et al. (2010) salientam que a aplicabilidade das cinzas depende de suas propriedades físico-químicas resultantes das condições do processo de queima ao qual a casca de arroz é submetida.

Neste contexto, Kieling (2009) destaca que ao desenvolver uma metodologia de beneficiamento é necessário ter a visão do uso de cinzas obtidas numa situação real de geração em comparação a produção das cinzas obtidas em laboratório, os sistemas de produção devem levar em conta a sustentabilidade, isto evita que a cinzas tenha que receber pré-tratamentos com objetivo de obter propriedades desejáveis acarretando mais impactos ambientais e econômicos.

Em função da geração de grandes quantidades de resíduos e a não consolidação de técnicas de reciclagem para serem aplicadas de modo seguro e economicamente viável, culminou em uma proposta no sentido de desenvolver um compósito polimérico com a CCA, visando sempre maximizar a reciclagem destes materiais evitando assim a sua destinação para áreas inapropriadas, e com a obtenção de um produto contendo CCA de maior valor agregado.

Neste sentido, a adição de CCA em compósito polimérico de engenharia pode ser uma das soluções interessantes do ponto de vista de redução de impactos ambientais associados ao descarte inadequado da CCA, e em especial, a substituição de uma matéria-prima extraída do meio ambiente, a sílica natural.

1.1 JUSTIFICATIVAS

Segundo Foletto et al. (2005), a geração de energia através da queima da CA é uma alternativa viável do ponto de vista tecnológico, econômico e ambiental, uma vez que existe tecnologia para a conversão, e a matéria prima é abundante na região sul.

Para Moraes et al. (2010), a casca de arroz é um resíduo agroindustrial que gera uma grande quantidade de cinzas quando queimada. Estas cinzas após a queima são de difícil degradação e com poucos nutrientes para o solo que apresenta uma alta quantidade de sílica.

O enfoque ao problema energético, neste caso, é sincronizado ao problema da geração das CCA, que quando descartada no meio ambiente, provocará poluição, pois se sabe que a cinza gerada na combustão apresenta uma quantidade de carbono residual. (LUYI; KECHENG, 2001).

Como a CCA contém alto teor de sílica, isto pode torná-la um material valorizado. No entanto essa cinza só terá valor econômico competitivo se tiver alta qualidade, que é mensurada pela alta área superficial específica, tamanho e pureza de partícula. Conseqüentemente seria um grande desperdício de matéria-prima descartá-la, já que pode ser usado em várias aplicações como, concreto, cimento e adsorvente. (HOFFMANN et al., 2002).

Foletto et al. (2005) apresenta algumas alternativas tecnológicas para o aproveitamento destas cinzas:

- a) produção de carvão de silício;
- b) produção de sílica pura;
- c) utilização da cinza como carga em polímeros;
- d) produção de cimento e uso em concreto;
- e) uso de cinzas como adsorventes;
- f) uso de cinza como suporte de catalisadores metálicos;
- g) síntese de zeólitas;
- h) produção de diferentes tipos de silicatos.

Segundo Almeida (2011) faz parte do programa do governo federal realizar investimentos na indústria de semicondutores através do Programa de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Indústria de Semicondutores (PADIS).

Este programa foi criado em 2007 com abordagem de propiciar benefícios fiscais, apontando alternativas de investimentos atrativos, que oportunize o desenvolvimento da indústria da eletrônica.

Neste contexto foi criada a empresa HT Mícron para produção de *chips* encapsulados no Brasil. É óbvio que isto resultará uma grande escala de plantas de produção de encapsulamento, resultando uma maior demanda de matérias primas neste processo.

Tendo presente essas informações que evidenciam que o encapsulamento de semicondutores no país é realizado através de 100% de matérias primas importadas, planta-se uma proposição que pretende utilizar materiais de epóxi empregados no encapsulamento com aditivos de cinza de casca de arroz, pois a mesma apresenta, características semelhantes da sílica natural, oriunda da extração do quartzo mineral, nas quais foram comprovados por estudos realizados por Suwanprateeb e Hatthapanit (2002).

Portanto a possibilidade de usar CCA em substituição à sílica natural como matéria prima no processo de encapsulamento de materiais eletrônicas deve ser considerada como uma possibilidade de reciclagem das CCA.

O sucesso da pesquisa permitirá o encapsulamento de semicondutores através de matérias primas nacionais, além de viabilizar soluções para o grave problema da poluição ambiental provocado pela CCA. Entenda-se que esta sugestão para o encaminhamento de solução para o aproveitamento das cinzas deve ser visualizada numa perspectiva abrangente, pois se coloca a possibilidade de elevação da Indústria de semicondutores, fundamental para o incremento das exportações brasileiras e ou abastecimento normal dos mercados internos.

Considera-se assim este projeto como uma proposta de desenvolvimento de um compósito de matriz de epóxi contendo CCA, com potencial para uso no processo de encapsulamento de semicondutores.

1.2 OBJETIVOS

Avaliar a utilização da sílica contida na cinza da casca de arroz resíduo da agroindústria, como agente de reforço (carga) para matriz polimérica a base de epóxi.

1.2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Desenvolver uma matriz de epóxi que contenha CCA como aditivo fornecedor de sílica e carbono;
- b) Avaliar as propriedades estruturais, químicas, térmicas e mecânicas dos produtos obtidos;
- c) Comparar as propriedades do produto contendo CCA como aditivo em matriz de epóxi com carga natural a base de sílica.

1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA

Objetivando operacionalização, este estudo detém-se dentro dos limites de um modelo. No aspecto metodológico, segue o roteiro convencional na elaboração de projetos de pesquisa. Em resumo, consubstancia-se ao longo das três partes.

A primeira aborda alguns aspectos da disponibilidade de insumos, assim passíveis de serem chamados, e os produtos que daí pode resultar, através de um referencial bibliográfico sobre a CCA.

Já a segunda parte contém a descrição da metodologia, e os materiais escolhidos com a finalidade de obter a quase totalidade das informações exigíveis em um projeto de pesquisa.

Por último, na terceira parte, são apresentados os dados que informam os resultados obtidos nos ensaios químicos, térmicos, físicos e mecânicos e suas aplicações.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta os aspectos teóricos que fundamentam este trabalho, dados estatísticos e informações publicadas por diferentes pesquisadores sobre casca de arroz, cinza de casca de arroz e compósitos em geral, suas matérias primas e aplicações.

2.1 CASCA DE ARROZ (CA)

A composição química da casca de arroz varia de lavoura para lavoura. As diferenças no tipo de arroz, ano, safra, condições climáticas e condições geográficas, contribuem para esta diversificação. É importante notar que a maioria destas análises determina um valor orgânico na CA de 80%, em peso, mas com uma ampla variação dos constituintes, tais como celulose, teor de umidade e cinzas como esperado para qualquer material natural. (FERRO, 2009). A composição da CA apresenta 43,5% de celulose, 22% de hemicelulose, e 17,2% de lignina (compósito orgânico), e teor de cinzas de 11%. Essa cinzas geralmente contem 80 a 90% de sílica (SiO_2), 5% de K_2O , 4% de P_2O_5 e 1 a 2% de CaO e pequenas quantidades de Mg, Fe e Na, na forma de óxidos. Entretanto os principais constituintes orgânicos são celulose, a hemicelulose e a lignina. (ARMESTO et al., 2002).

2.1.1 Aplicação da Casca de Arroz

A CA por apresentar um alto poder calorífico (aproximadamente 16,3MJ/kg) e um alto conteúdo de materiais voláteis pode ser utilizada como combustível. (ARMESTO et al., 2002). A queima controlada da CA pode ser utilizada diretamente na secagem do arroz em casca, através da utilização de 26 gases quentes. Alternativa é na produção de vapor para utilização na parboilização do arroz. (MAYER et al., 2007).

Do ponto de vista energético, biomassa é toda matéria orgânica que pode ser utilizada na produção de energia. Portanto, os materiais lignocelulósicos representam a maior reserva natural renovável de carbono na natureza, armazenada nas plantas ou nas árvores na forma de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. (GOODMAN; WALTER, 1991).

Além desta utilização do vapor para a parboilização do arroz, o vapor produzido por pequenas centrais termoelétricas pode ser empregado na geração de eletricidade, com tecnologia padrão de geração termelétrica, resumida da seguinte forma: queima ou combustão

do resíduo, geração de vapor em alta pressão, liberação do vapor para movimentação das turbinas e geração de eletricidade. (HOFFMANN et al., 2002).

Este aproveitamento da CA como geração de energia, no entanto não se apresenta como uma solução definitiva, apenas está prorrogando problemas que exige posicionamentos lúcidos, ou seja, a falta de um projeto de reciclagem ou reutilização do resíduo em questão. As empresas de beneficiamento de arroz que utilizam a CA como combustível para secagem do arroz e produção de energia vêm sendo muito pressionadas pelo mercado, para uma destinação favorável com o resíduo da queima.

Neste sentido, o setor da agroindústria buscando melhorias no seu processo produtivo e ao estabelecerem critérios para transformá-los em co-produtos seu resíduo, prioriza assim ações de reaproveitamento ou reciclagem, frente à tradicional decisão de enclausurá-los em aterros industriais.

2.2 CINZA DA CASCA DE ARROZ

A CCA é obtida pela queima da CA, por esta apresentar um alto poder calorífico. O processo de queima leva sempre à obtenção de cinzas, cuja coloração varia de cinza a preta dependendo do teor de impurezas inorgânicas e carbono presentes. (KRISHNARAO et al., 2001).

Segundo Rego (2001) a cor está relacionada com o processo de queima da CA. Quando inteiramente queimada, resulta numa cor acinzentada, branca ou púrpura, dependendo das impurezas presentes e das condições de queima. A cor branca é a indicação da completa oxidação do carbono da cinza, pelas altas temperaturas ou longos períodos de retenção, com a formação de sílica na forma de cristobalita e tridimita. A coloração preta é resultado da queimada parcial da CA, que resulta certo teor de carbono. As cinzas de CA quando queimadas em temperaturas que variam entre 450 a 700 ° C, durante três a quatro horas, obtêm-se sílica no estado amorfo. (FERRO; SILVA; WIEBECK, 2007). A sílica amorfa obtida no processo de queima, segundo Machado et al., (2007) apresenta certas propriedades como baixa condutividade térmica e elevada resistência ao choque térmico.

2.2.1 Características da CCA

A cinza apresenta uma estrutura celular, porosa, com alta superfície específica e grande quantidade de sílica (85 a 95%) (REGO, 2001). Pouey (2006) fez uma análise em relação à

composição química da CCA através de um quadro comparativo com diversos autores abordando os aspectos das condições de queima (temperatura, tempo de permanência e processo). Os resultados desta análise apontam para valores semelhantes em relação ao percentual do teor de sílica. A tabela 1 evidencia os valores das composições químicas demonstrado na literatura configurados por Pouey (2006).

Tabela 1 - Composição química de CCA, segundo vários autores.

| Autor | Temperatura de queima °C | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MnO | MgO | SO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O | PF |
|------------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------|
| COOK (1978) | 450 | 93,1 | 0,41 | 0,2 | 0,41 | NA | 0,45 | NA | 0,08 | 2,31 | NA | NA | 2,77 |
| SALAS (1986) | 1000 | 91,3 | 0,94 | 0,37 | 2,15 | NA | 0,88 | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| CINCOTTO (1988) | 500-600 | 94,7 | 0,09 | 1,46 | 0,99 | NA | 0,95 | 0,21 | 0,04 | 1,75 | NA | NA | 7,29 |
| GUEDERT (1989) | SC | 93,1 | 0,92 | 0,4 | 0,52 | NA | 0,85 | NA | 0,12 | 1,12 | NA | NA | NA |
| FARIAS (1990) | NE | 91,8 | 0,6 | 0,34 | 0,5 | NA | 0,52 | 0,02 | 0,11 | 1,3 | NA | NA | NA |
| SUGITA et al (1992) | 600 | 90 | 0,1 | 0,4 | 0,4 | NA | 0,3 | NA | 0,06 | 2,41 | NA | NA | 4,2 |
| ISAIA (1996) | 50% SC +50% a 650 | 78,6 | 2,3 | 2,3 | 1 | NA | 0,8 | 0,04 | 0,01 | 0,56 | NA | NA | 11,8 |
| FONSECA (1999) | NE | 83,6 | 0,17 | 0,17 | 1,03 | 0,66 | NA | NA | NA | 3,65 | NA | 1,34 | 8,54 |
| DELLA (2001) | NE | 72,1 | 0,3 | 0,15 | 0,43 | 0,15 | 0,7 | NA | 0,5 | 0,72 | 0,05 | 0,6 | 24,3 |
| QUINGGE (2005) | NE | 92,4 | 0,3 | 0,4 | 0,7 | 0,11 | 0,3 | NA | 0,07 | 2,54 | NA | 0,11 | 2,31 |
| UMAMAHESWARAN E BATRA (2007) | NE | 93,52 | 0,01 | 0,51 | 0,68 | NA | 0,47 | NA | 0,4 | 2,4 | 0,04 | 1,06 | 0,8 |
| PEDROSO (2008) | NE | 95,04 | 0 | 0,44 | 1,25 | NA | 0,45 | 0,01 | 0,09 | 1,4 | NA | NA | 0,51 |
| CHAVES et al (2009) | NE | 88,13 | 0,27 | 0,33 | 2,83 | 0,53 | NA | 0,17 | NA | 6,543 | NA | 1,21 | NA |

PF=Perda ao Fogo; NA= Não analisado; NE= Não especificado; SC=Sem controle; ND=Não detectado

Fonte: Pouey (2006, p. 22)

Tashima (2006) relata que o tempo e a temperatura de queima das CCA estão diretamente relacionados com a morfologia da sílica presente no material obtido (CCA), pois os diferentes tipos de processo de queima não interferem de maneira significativa nos percentuais de sílica.

A maioria dos trabalhos para utilização de CCA tem sido orientada para o aproveitamento das cinzas como material pozolânico na indústria cimentícia. Portanto, muitos pesquisadores realizaram diversas análises físicas e químicas sobre a CCA após a queima do

mesmo a fim de estabelecer o melhor parâmetro de processos de combustão da CA para resultar numa cinza que possuam índice de atividade pozolânico (IAP), adequado segundo a norma NBR 12653:1992 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 1992) para formar compostos com propriedades aglomerantes.

Em outra abordagem a reciclagem das cinzas pode depender de suas propriedades físicas e termodinâmicas, como superfície específica e condutividade térmica, propriedades estas que determinam o desempenho da CCA como carga na formação de compósitos de matriz polimérica (epóxi) para encapsulamento de semicondutores. (SUWANPRATEEB; HATTHAPANIT, 2002).

2.2.2 Beneficiamento da CCA Através do Tratamento Físico

Com a finalidade de obter uma CCA com propriedades semelhantes à sílica natural, na qual é matéria prima na formulação de compósitos para encapsulamento de semicondutores, buscaram-se na literatura estudos realizados sobre tratamentos físicos em relação à CCA que resultem num aumento da área de superfície específica do mesmo, pois esta propriedade, juntamente com elevado teor de dióxido de silício (SiO_2) é a característica principal da sílica natural.

Segundo Calheiro (2011) e Pouey (2006), estes autores realizaram um estudo em relação a tratamento físico, com objetivo de reduzir o tamanho das partículas das cinzas. Concluíram que a moagem é o mais adequado para esta finalidade, pois se sabe que este tipo de tratamento tem a propriedade de modificar a estrutura da CCA no que tange a massa específica e a área superficial.

Baseado nos resultados dos ensaios, demonstrados por Calheiro (2011) onde a pesquisadora propôs um levantamento de dados sobre a eficiência da moagem da CCA em relação aos tempos de moagem da cinza sem e com aditivos. Conforme a Calheiro (2011) foram realizados nove ensaios físicos e químicos, totalizando uma matriz de 316 amostras. Neste estudo se estabeleceu a relação do tempo de moagem com distribuição granulométrica das partículas, que fica evidenciado na tabela 2.

Tabela 2 - Distribuição granulométrica das partículas

| | Tempo de moagem | D ₁₀ (m μ) | D ₅₀ (m μ) | D ₉₀ (m μ) | D Médio (m μ) |
|------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------|
| CCA Moída | 30 min | 9,03 | 40,27 | 80,02 | 43,07 |
| | 1 h | 5,08 | 27,70 | 56,68 | 29,48 |
| | 2 h | 2,15 | 10,69 | 25,46 | 12,70 |
| | 4 h | 1,53 | 7,78 | 19,38 | 9,38 |
| CCA Ad. Com 0,03% | 30 min | 10,24 | 42,97 | 84,62 | 45,82 |
| | 1 h | 5,79 | 29,39 | 60,41 | 31,77 |
| | 2 h | 2,46 | 12,64 | 33,42 | 15,72 |
| | 4 h | 1,60 | 7,79 | 20,02 | 9,48 |
| CCA Ad. Com 0,045 % | 30 min | 10,01 | 43,07 | 85,14 | 45,98 |
| | 1 h | 4,87 | 25,56 | 53,69 | 27,78 |
| | 2 h | 2,29 | 11,38 | 30,07 | 14,22 |
| | 4 h | 1,67 | 7,74 | 19,20 | 9,33 |
| CCA Ad. Com 0,06 % | 30 min | 11,08 | 43,69 | 92,57 | 48,59 |
| | 1 h | 5,14 | 25,42 | 52,97 | 27,63 |
| | 2 h | 2,69 | 13,47 | 35,64 | 16,76 |
| | 4 h | 1,66 | 8,01 | 19,89 | 9,67 |
| CCA Ad. PG 2 % | 30 min | 9,27 | 40,17 | 80,28 | 43,17 |
| | 1 h | 4,40 | 25,66 | 49,20 | 26,57 |
| | 2 h | 2,28 | 12,60 | 31,20 | 15,24 |
| | 4 h | 1,54 | 7,88 | 20,03 | 9,61 |
| CCA Ad. PG 6 % | 30 min | 11,15 | 40,91 | 75,31 | 42,59 |
| | 1 h | 4,79 | 26,35 | 48,01 | 26,53 |
| | 2 h | 2,26 | 12,72 | 31,15 | 15,26 |
| | 4 h | 1,54 | 8,18 | 20,62 | 9,93 |
| CCA Ad. PG 10 % | 30 min | 10,17 | 40,55 | 77,53 | 42,81 |
| | 1 h | 4,40 | 25,38 | 47,56 | 25,88 |
| | 2 h | 2,41 | 13,38 | 33,39 | 16,20 |
| | 4 h | 1,59 | 8,29 | 20,85 | 10,06 |
| | Resíduo PG | 6,22 | 38,33 | 92,32 | 44,94 |

Fonte: Calheiro (2011, p. 74).

Nota: D₁₀ : Diâmetro equivalente a 10 % de massa acumulada , D₅₀: Diâmetro equivalente a 50 % de massa acumulada
D₉₀ :Diâmetro equivalente a 90 % de massa acumulada.

Segundo Calheiro (2011), com base nos resultados da tabela 2, os menores diâmetros médios foram obtidos em todas as CCA moídas por 4 horas, independente do uso de aditivo ou não.

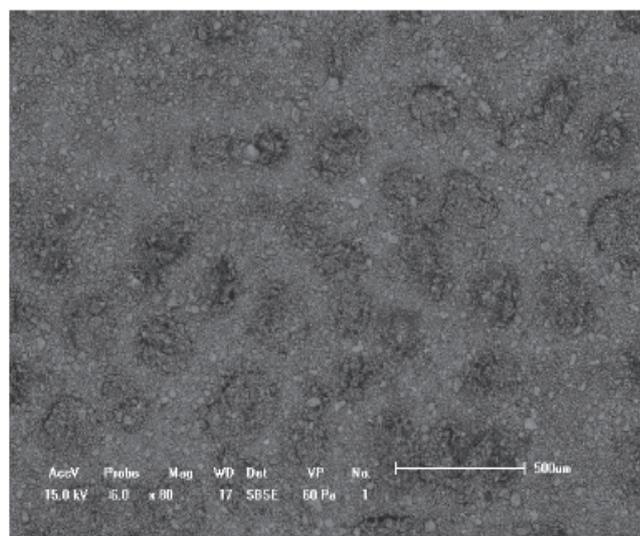
Outra característica importante em relação ao tratamento físico está relacionada ao formato das partículas que ao passar por um processo de moagem, as partículas aciculares da CCA assumem um formato mais esférico, conforme Calheiro (2011) e Kieling (2009) o que é mostrado nas figuras 1 e 2.

Figura 1 - Micrografia CCA (aumento 80x)



Fonte: Kieling (2009, p. 93).

Figura 2 - Micrografia da CCA moída (aumento 80X)



Fonte: Calheiro (2011, p. 25)

2.2.3 Aplicação da Cinza de Casca de Arroz (CCA)

Embora classificada como um resíduo não-perigoso, a CCA representa um problema para as empresas que as geram, principalmente quanto a sua disposição final em função do elevado volume de material gerado. Percebe-se a necessidade de incorporação de sistemas de gestão voltados para um desenvolvimento ambiental sustentável fazendo com que a empresa passe a considerar seu resíduo como um co-produto com grande potencial econômico e ambiental.

2.2.3.1 Aplicação da CCA na Produção de Cimento

Uma das propostas é a utilização das CCA com vista à produção de cimento. Há estudos que buscaram uma série de tratamentos físicos, térmicos e químicos em relação à CCA com objetivo de proporcionar uma viabilidade técnica na produção do cimento. (POUEY, 2006). No entanto a maioria das pesquisas para a reciclagem da CCA no cimento aponta como condição básica para seu emprego, que esta possua alto teor de sílica, para proporcionar as reações pozolânicas. (FENG, 2003; MEHTA,1994).

2.2.3.2 Aplicação da Cinza de Casca de Arroz como Adsorvente

Esta aplicação da CCA como adsorvente, despertou o interesse de pesquisadores. Foletto et al. (2005) colocam que muitos estudos com o uso da CCA para fins adsorventes têm sido desenvolvidos em diferentes áreas.

O estudo do uso das CCA como adsorvente se justificativa pelas propriedades físicas, pois a CCA apresenta uma grande área superficial, condição básica segundo Barros (2001) para que o material tenha propriedades adsorventes, além de possuir um custo mais baixo em relação aos adsorventes comerciais como o carvão ativo.

2.2.3.3 Aplicação da CCA como Artefatos de Borracha

A fabricação da borracha tem como uma das matérias prima os agentes de reforço (carga) ou cargas reforçadoras e as cargas inertes

As cargas reforçadoras são aquelas que comunicam melhores propriedades físico-mecânicas como: rigidez, resistência à tração, compressão, deformação e rasgamento. (BILLMEYER, 1984).

Uma das cargas reforçadoras fortemente usadas na indústria de borracha é a sílica natural, cuja adição contribui na obtenção de produtos como excelentes propriedades mecânicas. (BILLMEYER, 1984).

No entanto a sílica natural é um material de preço relativamente elevado. Neste contexto surgem algumas aplicações na indústria de pneus com a finalidade de substituir a sílica natural, por exemplo, pela CCA como carga reforçadora, pois a mesma tem um alto teor de dióxido de Silício (SiO_2), apresenta a coloração escura devido ao carbono residual e com preço atrativo por se tratar originalmente de um resíduo, gerado em grande quantidade, em especial, no Rio Grande do Sul, maior produtor de arroz do Brasil, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia Estatística (IBGE, 2012).

As cargas inertes ou materiais de enchimento são as que não melhoram as propriedades físico-mecânicas, pelo contrário podem até comprometer o desempenho do produto. (GRISON; HOINACK; MELLO, 1984).

2.2.3.4 Método para Produção da Sílica Pura com CCA

A fim de obter dióxido de silício com maior grau de pureza, de largo emprego em indústrias de semicondutores, normalmente se emprega o processo por fundição de quartzo em uma temperatura 1100°C do forno, para produzir silício poli cristalino ultra puro e hidreto de silício. Desenvolvimento de um método químico para produção de sílica pura, deve favorecer a uma variedade de aplicações industriais para a CCA. (CHAKRAVERTY; KALEEMULLAH, 1991).

Sílica amorfa a partir de CCA pode ser extraída usando temperatura de 100°C com soluções alcalinas, a solubilidade da sílica é muito baixa com pH menor que 10 e aumenta acentuadamente com pH maior que 10. Este comportamento da solubilidade exclusiva permite que a sílica possa ser extraída de forma pura da CCA e posteriormente, precipitando em uma faixa de pH de 3 a 4. (DETPHAN. S; CHINDAPRASIRT. P, 2009).

2.2.3.5 Sílica Natural

Atualmente existem 22 tipos de sílica naturais e sintéticas e todas são cristalinas. (WIEBECK; HARADA 2005).

A sílica fundida é fabricada a partir do quartzo de alta pureza, com temperaturas que variam de 1000 a 1200°C no processo de fabricação. Esta estabilidade a altas temperaturas

confere propriedades para compostos que necessitam de variações de temperatura e de tensão elétrica. A sílica fundida é um excelente reforço de plásticos. Serve especialmente para aplicações elétricas. Permitem alta carga, baixa expansão térmica e excelente resistência a choque térmico. A pureza e propriedades da sílica fundida são excelentes, mas a quantidade de energia consumida para a fabricação e o valor do produto é alta. (WIEBECK; HARADA 2005).

Sílica micro cristalina provém de depósitos naturais com grandes pedras, elas são moídas e pulverizadas. A sílica produzida por este método é usada principalmente como reforço em borrachas de silicone. (SUN; GONG, 2001).

2.3 POLÍMEROS

Polímeros são moléculas muito grandes, que contêm um número de átomos encadeados superior a uma centena, podendo inclusive atingir valores ilimitados, são denominados macromoléculas e apresentam uma estrutura tridimensional de moléculas rígidas de pesos moleculares não muito altos que produzem substâncias denominadas resinas. As resinas são classificadas em vegetais, naturais e sintéticas. (SINO; 2003).

2.3.1 A Química dos Polímeros

De acordo com Callister Junior (2008) a química dos Polímeros começou praticamente há um século atrás, com as primeiras tentativas de se fabricar a seda artificial. No entanto, o grande desenvolvimento dos plásticos ocorreu há trinta anos. Hoje em dia é incontestável a importância do plástico (folhas, chapas, invólucros, móveis, brinquedos, encaamentos, etc.).

A substância inicial constitui o monômero, sua repetição 2, 3, ..., n vezes dá origem ao dímero, trímero, ..., polímero. A cadeia polimérica se forma então pela adição sequencial de unidades monoméricas. Quando todas as unidades repetidas ao longo de uma cadeia são do mesmo tipo, o polímero resultante é chamado homopolímero.

A estrutura de cadeia polimérica irá influenciar diretamente sobre a densidade e suas propriedades mecânicas. Ramificações longas aumentam a resistência ao impacto, diminuem a densidade e facilitam o processamento, enquanto que as ramificações curtas aumentam a cristalinidade e a resistência à tração. (COUTINHO et al., 2003). Entretanto, deve haver um balanceamento das características que definem a estrutura do polímero, com objetivo de assegurar boas processabilidade e propriedades mecânicas. (MELLO et al., 2004).

2.3.1.1 Resinas Termoplásticas

Em geral, os chamados termoplásticos são polímeros que se fundem por aquecimento e se solidificam por resfriamento, de forma reversível.

Exemplos de materiais termoplásticos são Policloreto de Vinila (PVC), Polietileno Tereftalado (PET) e Polietileno de Alta Densidade (PEAD).

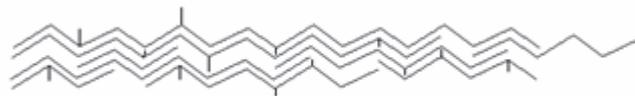
As figuras 3 e 4 ilustram a diferença estrutural entre os polímeros termoplásticos lineares e ramificados, respectivamente.

Figura 3 - Estrutura do polímero linear



Fonte: Rosa e Pântano Filho (2003, p. 29).

Figura 4 - Estrutura do polímero ramificado



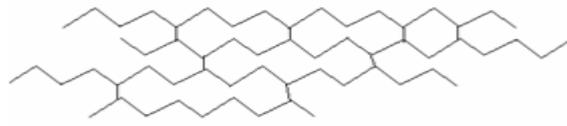
Fonte: Rosa e Pântano Filho (2003, p. 29).

2.3.1.2 Resinas Termorrígidas

As resinas denominadas termorrígidas se caracterizam por apresentarem cadeias reticuladas, com ligações cruzadas, o que as tornam infusíveis. A reticulação de um polímero geralmente lhe confere maior resistência à tração, ao envelhecimento e à degradação. Elas são ainda resistentes a ataques químicos e possuem elevada resistência térmica. (PIRES, 2009). Exemplos de materiais termorrígidos são, por exemplo, Poliuretano (PU), Epóxi (ER), e Etileno acetato de Vinila (EVA).

A figura 5 ilustra a estrutura dos reticulados termorrígidos.

Figura 5 - Diferença estrutural entre polímeros



Fonte: Rosa e Pântano Filho (2003, p. 30).

2.4 MATERIAIS COMPÓSITOS

De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como material formado de dois ou mais constituintes com diferentes composições, estruturas e propriedades e que estão separados por uma interface, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. (AL-QURESHI, 2002).

As propriedades dos compósitos são determinadas principalmente pelas propriedades dos seus constituintes, obtido através da sua distribuição, dispersão e interação com a matriz. Os metais, cerâmicas e polímeros quando combinados de maneira engenhosa, resultam em uma nova geração de materiais com características extraordinárias. Os compósitos foram criados para melhorar combinações de características mecânicas, tais como resistência, rigidez, tenacidade, resistência nas condições de ambiente, altas temperaturas, e também para atender aplicações que necessitem de um conjunto de propriedades específicas, sejam elas térmicas, elétricas, ópticas entre outras, na qual não poderia ser obtidas em alguns materiais utilizados de forma isolada em determinadas aplicações. (ASM, 2001).

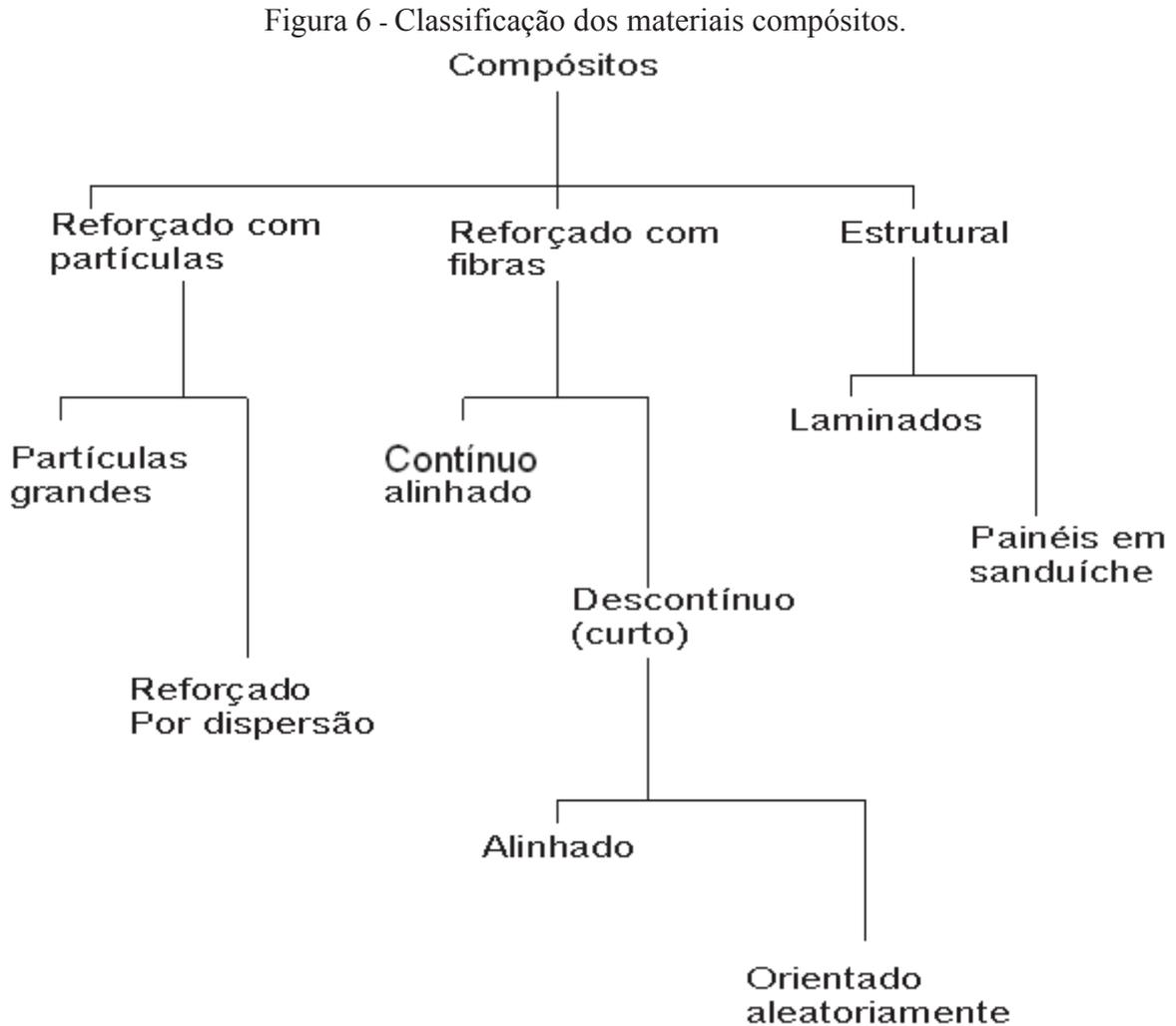
2.4.1 Compósitos Reforçados com Fibras

Do ponto de vista tecnológico, os compósitos mais importantes são aqueles contendo fase dispersa no formato de uma fibra. A formação destes compósitos tem o propósito de melhorar as propriedades em relação à resistência e rigidez alta em relação ao seu peso. Essas propriedades são evidenciadas em termos dos parâmetros de resistência específica e módulo específico. As propriedades mecânicas de um compósito reforçado com fibra não dependem somente da estrutura da fibra, mas também como a carga é aplicada na qual tem toda uma implicação na transmissão de uma tensão sobre as fibras da matriz. (CALLISTER JUNIOR, 2008).

2.4.2 Compósitos Reforçados com Partículas

Compósitos reforçados com partículas compõem-se de um ou mais materiais suspensos na matriz de outro material. As partículas, assim como a matriz, podem ser tanto de materiais metálicos, como não metálicos. Um exemplo deste tipo de material composto é o Concreto (AL-QURESHI, 2002). Para a maioria desses compósitos, a fase particulada é mais dura e mais rígida do que a matriz. As partículas de reforço tendem a absorver parte da tensão aplicada restringindo o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. O grau de reforço ou melhoria do comportamento mecânico depende de uma ligação forte na interface matriz-partícula. (AL-QURESHI, 2002).

A figura 6 apresenta um esquema de classificação para os vários tipos de compósitos.



Fonte: Pires (2009).

2.4.3 Processos de Formação de Compósito

Uma variedade de métodos para produção de partes de compósitos é utilizada, dependendo da aplicação e dos materiais. Para a formação do compósito é necessário haver uma interação entre a matriz polimérica e o substrato, uma vez que as propriedades do composto dependem dessa interação. (ASKELAND, PHULÉ, 2008).

De acordo com Ashhby (1993, p. 72), os mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito são basicamente os seguintes:

- a) **Interdifusão** - Para que haja adesão, segundo esta teoria, os parâmetros de solubilidade dos dois componentes devem ser próximos. Isto ocorre porque se formam entrelaçamentos e ligações secundárias entre as moléculas interfaciais das duas superfícies adjacentes em completa molhabilidade, resultado da difusão de segmentos de cadeia ou cadeias terminais presentes nas duas superfícies. Portanto, a adesão em sistemas poliméricos vai depender da semelhança de polaridade, peso molecular, ramificações e temperatura.
- b) **Atração eletrostática** - Teoria aplicável a sistemas com componentes polares. O mecanismo de adesão na interface se dá inicialmente por forças de atração eletrostática. A difusão entre as fases ocorre com o tempo sob ação da temperatura.
- c) **Ligação química** - É a forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre geralmente com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, que serve como ponte entre o polímero e o substrato. Estes materiais devem conter uma parte de sua estrutura que interage com a superfície da fibra e outra deve conter grupos orgânicos semelhantes às cadeias da matriz polimérica. A resistência mecânica da interface depende do número e tipo de ligações químicas presentes.
- d) **Adesão mecânica** - É o mecanismo de adesão mais comum. Não há ligações químicas entre o substrato e aderente. A junção ocorre através da penetração do adesivo em forma líquida nos poros, rugosidades e fissuras do substrato. Após a evaporação do solvente ou reação química, a resina solidifica, promovendo maior adesão naqueles pontos onde a ancoragem foi mais acentuada.
- e) **Adsorção e molhamento** - O molhamento eficiente da fibra pela matriz remove o ar e recobre toda a superfície da fibra com material polimérico. Este mecanismo dependerá das tensões superficiais dos componentes. Quando uma gota de um líquido é colocada sobre uma superfície sólida, dois fenômenos são observados: ou o líquido espalha-se inteiramente sobre a superfície, ou permanece na forma de gota possuindo um ângulo de contato definido entre a fase líquida e a fase sólida.

De acordo com os autores Grison, Hoinack e Mello (1984), no caso da adesão mecânica, o substrato deve possuir algumas características fundamentais:

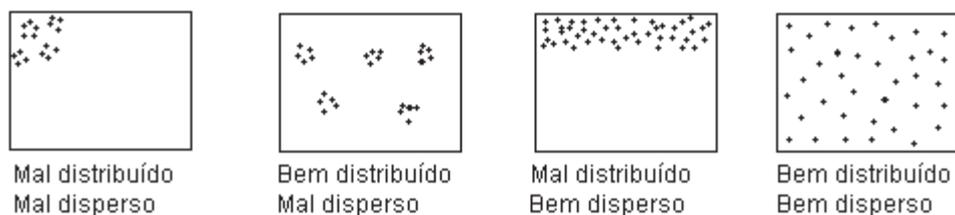
- a) Facilidade de Dispersão: Joga-se com o fator econômico, uma vez que quanto mais fácil à dispersão, mais rápida a incorporação, conseqüentemente menor custo do composto polimérico.

Há uma tendência natural de o substrato formar aglomerantes, impedindo o envolvimento completo pelo aderente, o que gera concentração de tensão e, conseqüentemente, redução das propriedades mecânicas do material. (RABELLO, 2000).

Segundo Rabello (2000), a importância da homogeneização é especialmente crítica nos casos de formação de compósitos. Quando são mal dispersos, poderá haver uma degradação intensa nos locais onde estão ausentes, podendo levar à falha prematura. Aglomerados de resíduos concentram tensões, podendo reduzir a vida útil do produto. É no processo de mistura que se obtém um material adequado ou não para as suas aplicações.

A mistura consiste essencialmente em agitar os “ingredientes” juntos. Deve-se fazer uma diferenciação entre distribuição e dispersão, demonstrado na figura 7.

Figura 7 - Diferenciação entre distribuição e dispersão



Fonte: Rabello (2000).

- b) Estrutura – Um material isolado não significa nada, mas se a mesma se organiza com o outro de modo a formar estrutura, tem condições de comunicar ao composto modificações nas propriedades.

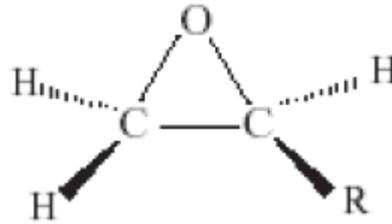
O reforço mais eficiente em compósitos é obtido com o uso de cargas fibrosas, seguido por escamas ou plaquetas e finalmente por partículas esféricas. (RABELLO, 2000).

2.4.4 Epóxi

O epóxi são polímeros termorrígidos formados por moléculas com uma estrutura química na qual um átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de carbono, representado na

formula química 1. O radical R pode ser representar uma cadeia alifática, aromática ou cicloalifática. (ALMEIDA, 2005).

Fórmula Química 1- Estrutura: Monômero Epóxi



Fonte: Almeida (2005)

O mais comum dos epóxi comerciais baseia-se no bisfenol A. Essas moléculas são polimerizadas para produzir cadeias e, então, reagem com agentes de cura para possibilitar a reticulação. O epóxi é usado em adesivos, aplicações elétricas, componentes automotivos, placas de circuitos e matrizes para materiais compósitos. (ASKELAND, PHULÉ, 2008).

A opção da resina epóxi para a formação do compósito, justifica-se pelas excelentes propriedades físico-químicas e variedade de aplicações. As principais características das propriedades do epóxi são: alta resistência à compressão; elasticidade; baixa condutibilidade térmica; estabilidade térmica; baixa absorção de água e umidade e isolamento acústico. (SUWANPRATEEB; HATTHAPANIT, 2002).

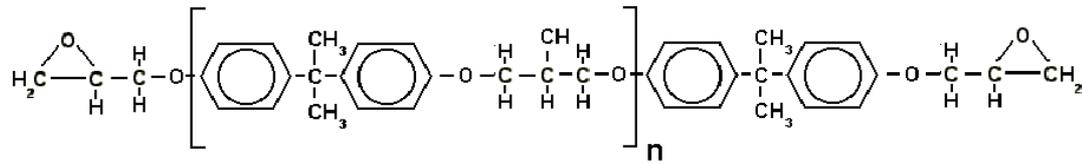
As resinas epóxi são produzidas comercialmente por três métodos principais. (SILAEX, 2011).

- **1º.** Pela dehidrohalogenação da cloridrina obtida pela reação da epícloridrina com adequado Di ou Polihidroxi ou qualquer outra molécula contendo hidrogênios ativos.
- **2º.** Pela reação de olefinas com compostos contendo oxigênio, tais como peróxidos e perácidos.
- **3º.** Pela dehidrohalogenação de cloridrina obtidas por outros mecanismos diferentes dos primeiros.

Existem atualmente quatro tipos principais de resinas epóxi comercializados, são eles:

- a) Resinas epóxi à base de bisfenol A são as mais utilizadas, pois são versáteis e de menor custo, proveniente da reação de Epícloridrina e Bisfenol A, podem ser líquidas, semi sólidas ou sólidas dependendo do peso molecular. A fórmula química 2 é um exemplo de Resina epóxi à base de Bisfenol A. (LEITE, 2007).

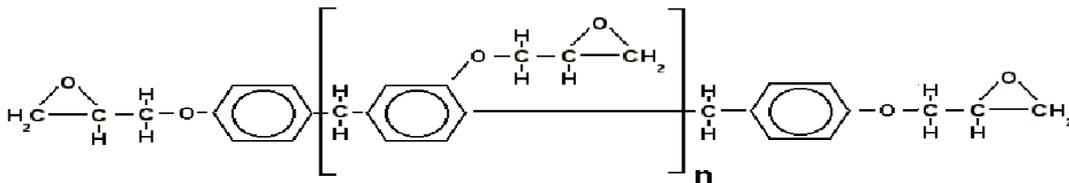
Fórmula Química 2 - Resina epóxi à base de Bisfenol A



Fonte: Leite (2007)

- b) Novolac: O epóxi novolac é sintetizado por epoxidação seletiva das múltiplas hidroxilas fenólicas da resina novolac. A estrutura compacta resultante exibe resistência química a temperaturas elevadas, é utilizada no setor de mármore e granito. (SILAEX, 2011). A fórmula química 3 é um exemplo.

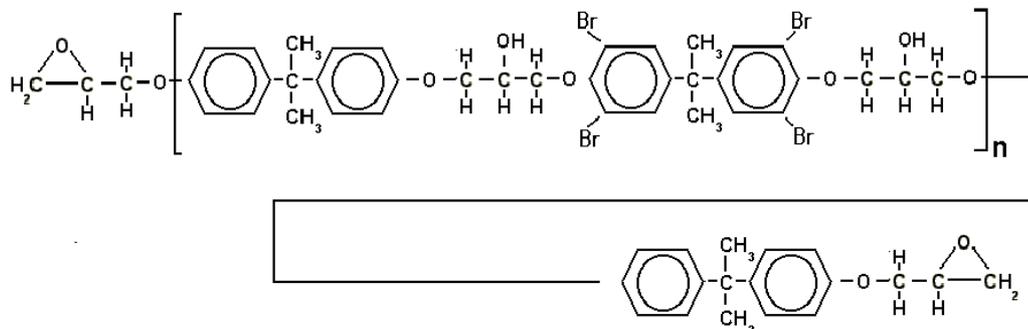
Fórmula Química 3 - Resina epóxi à base de Bisfenol F e/ou Novolac



Fonte: SILAEX (2011).

- c) Resinas epóxi bromadas são resinas à base de Epicloridrina, Bisfenol A e Tetrabromobisfenol A, com esses quatro átomos adicionais de bromo, confere a característica de auto-extinguível. Esse produto é altamente inflamável. A fórmula química 4 é um exemplo. (SILAEX, 2011).

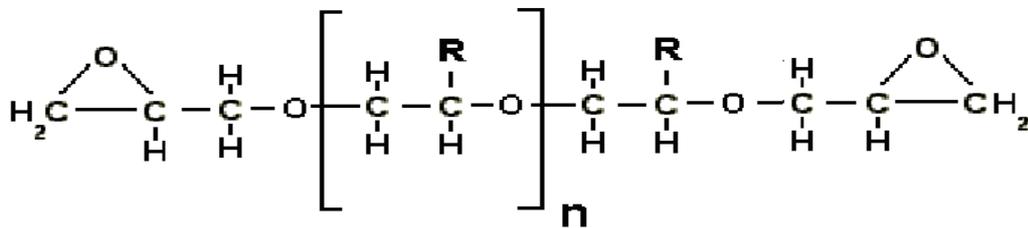
Fórmula Química 4 - Resina epóxi Bromadas



Fonte: SILAEX (2011).

- d) Resinas epóxi flexíveis: As resinas epóxi flexíveis têm sido largamente utilizadas como polímero para composição de moldes devidos a sua grande estabilidade dimensional, baixa contração, resistência térmica e resistências químicas e mecânicas. Outra grande vantagem é a praticidade e facilidade de uso dos sistemas para confecção de moldes, também utilizado largamente no setor de mármore e granito associado ao agente de cura. (SILAEX, 2011). A fórmula química 5 é um exemplo de resina epóxi flexível.

Fórmula Química 5 - Resina epóxi flexíveis



Fonte: SILAEX (2011).

De acordo com a propriedade desejada, pode-se escolher a natureza química e a funcionalidade dos reagentes. Isso possibilita a obtenção de grande variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas.

2.4.5 Cura

A reticulação ou a cura de uma resina epóxi DGEBA é uma reação de polimerização complexa em que se estabelecem ligações cruzadas entre o grupo epóxi e o agente de cura, ancorando uma às outras formando cadeias longas, tornando-as resistentes a esforços mecânicos. (ROMÃO et al., 2004; MAZALI, 2007).

A resina epóxi DGEBA apresenta boa fluidez antes da cura facilitando fácil processamento na temperatura ambiente. Após a cura a resina não sofre grande retração o que permite reproduzir com maior facilidade a geometria do molde. (MONTEIRO et al., 2006).

2.4.6 Agentes de Cura

Os agentes de cura podem ser catalíticos ou coreativos. Os catalíticos funcionam como um iniciador para homopolimerização da resina epóxi, enquanto que os coreativos atuam como monômeros no processo de polimerização. (ALMEIDA, 2011).

As resinas epóxi podem ser curadas com vários agentes de cura, também chamados endurecedores, conforme as necessidades de cura e produto final. (SILAEX, 2011). São eles:

- a) aminas alifáticas
- b) adutos de aminas
- c) poliamidas
- d) aminas cicloalifáticas
- e) anidridos
- f) poliamido aminas
- g) aminas aromáticas
- h) polissulfetos
- i) polioxipropilaminas
- j) polimercaptanas
- k) dicianidamida e trifluoreto de boro

2.4.6.1 Polimercaptanas

Normalmente são utilizadas onde se necessita de cura rápida sem grande necessidade de resistência química e térmica. Muito utilizado em massas de secagem rápida para uso doméstico (ex.: Durepox ultra rápido). (SILAEX, 2011).

2.4.6.2 Aminas Cicloalifáticas

Amina possui dois hidrogênios ligados num mesmo nitrogênio (amina primária) e cada um desse hidrogênio reage com um grupo epoxídico. Os grupos de hidroxilas resultantes da reação, ou a presença de impurezas e até mesmo de umidade, aceleram acentuadamente a reação entre DGEBA e amina. (COSTA; REZENDE; PARDINI, 1999). As reações do grupo epóxi com aminas são demonstradas na fórmula química 6.

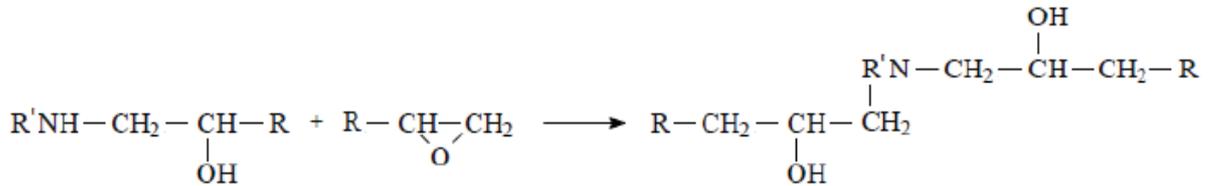
Fórmula Química 6 - Reações dos grupos epóxi com aminas primárias e secundárias



Amina

Grupo Epóxi

Amina Secundária



Amina Secundária

Grupo Epóxi

Amina Terciária

Fonte: Costa, Rezende e Pardini (1999)

Aminas cicloalifáticas, diferentemente das alifáticas possuem anéis cíclicos fazendo com que apresentem menor volatilidade, maior estabilidade a luz, menor reatividade e melhor retenção de cores. Em estado puro, as aminas encontram grande dificuldade de cura a temperatura ambiente, devido a sua baixa reatividade. Uma das mais usadas é a isoforonadiamina (IPDA), porém normalmente com algumas modificações, como o uso de aceleradores de reação. (SILAEX, 2011).

- a) baixa viscosidade
- b) excelente estabilidade de cor
- c) alto brilho
- d) boa resistência química
- e) fácil mistura com a resina
- f) alto custo

2.5 SEMICONDUTORES

Conforme o nome sugere, um semicondutor é uma substância que pode ser apenas considerada como meio condutora. Na realidade, o semicondutor conduz facilmente a corrente num sentido, reduzindo ou cessando o fluxo de corrente num sentido oposto. Nos semicondutores de estado sólido, a ação se processa pelo movimento de “portadores de corrente”. Nos semicondutores de estado sólido essas partículas se movem em determinada direção. Essas

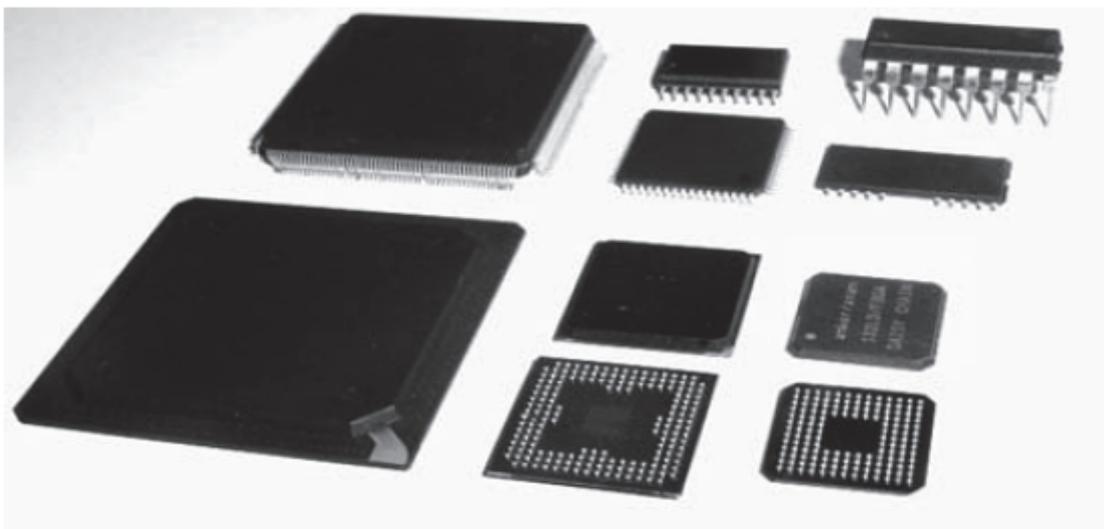
partículas orientadas, portadoras de corrente, resultam da adição de impurezas a cristais de germânio, silício ou selênio. (CHANCHANI, 2009).

Com o progresso da tecnologia de alta densidade de superfície de montagem para os componentes eletrônicos e também a redução em tamanho e peso, o aumento do desempenho e redução do custo dos semicondutores tem se evidenciado ano após ano de forma consistente.

Por outro lado, com a crescente preocupação com as questões ambientais como a proteção do meio ambiente, reciclagem e reutilização, há uma grande necessidade de produtos que atenda a estas questões. (KOMORI; SAKAMOTO, 2009).

Alguns exemplos de encapsulamento semicondutores são mostrados na figura 8.

Figura 8 - Exemplos de alguns semicondutores



Fonte: Komori e Sakamoto (2009, p. 340).

2.5.1 Encapsulamento de Semicondutores

O conjunto microeletrônico deve receber algum tipo de proteção contra a corrosão, contaminação e danos durante o seu manuseio enquanto está em serviço. As micro junções de interconexão por fios são extremamente frágeis e podem ser facilmente danificadas, até mesmo a mais sutil corrosão irá prejudicar a operação do *chip*. (CALLISTER JUNIOR, 2008).

De acordo com Callister Junior (2008, p. 521), o material utilizado para encapsular o conjunto microeletrônico deve possuir as seguintes características:

1. Ser Isolante elétrico;
2. Ser facilmente moldado de acordo com a forma desejada, envolvendo a matriz do *chip* e os seus terminais de fiação;
3. Ser altamente impermeável à penetração de umidade e de contaminantes;
4. Ser capaz de formar ligações adesivas fortes com a superfície do *chip*, fios e outros componentes da barra de terminais;
5. Exibir estabilidade mecânica e química durante o tempo de vida útil esperado para o chip encapsulado;
6. Não ficar exposto a temperaturas excessivamente elevadas durante a sua instalação;
7. Possuir um coeficiente de expansão térmica semelhante aos de outros componentes do *chip* encapsulado, de modo a evitar a formação de tensões térmicas capazes de fraturar os terminais dos fios.

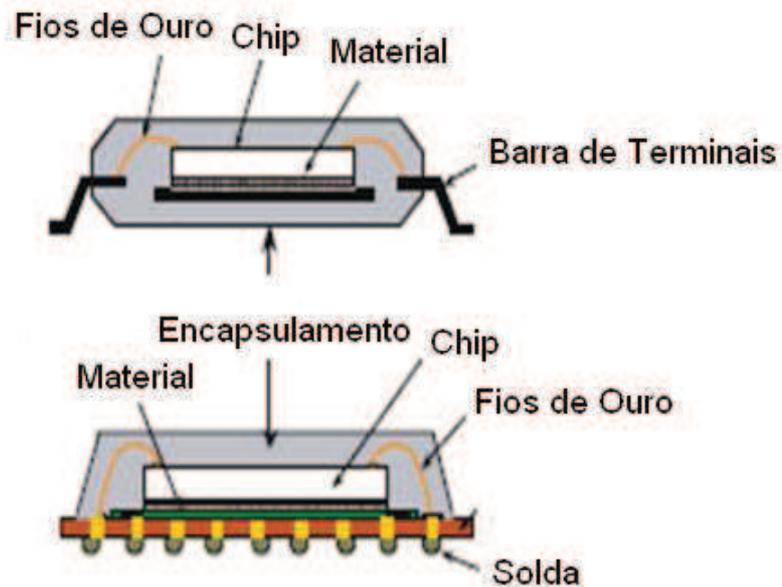
Os materiais poliméricos são usados com maior quantidade para a proteção dos conjuntos microeletrônicos através do encapsulamento, pois os polímeros não custam caro em relação aos materiais cerâmicos e podem ser produzidos em um estado de baixa viscosidade a temperaturas moderadas. (CALLISTER JUNIOR, 2008).

Compostos a base de epóxi para moldagem de (*epóxi molding compound*-composto de epóxi para moldagem) *EMC* têm sido usados extensivamente como material de encapsulamento e proteção para o conjunto de semicondutores na qual deve atender aos requisitos de embalagem, incluindo a resistência de refluxo hidratada, empenamento do conjunto moldado e outras exigências. Contudo, esses materiais apresentam uma tendência para absorver água, além de não formarem ligações impermeáveis à umidade com os fios dos terminais. (RAO et al., 2004).

A adição de materiais naturais tais como sílica natural na composição do epóxi tem como propósito de atenuar esses problemas. (KOMORI, SAKAMOTO, 2009).

A figura 9 mostra uma típica composição de um semicondutor encapsulado.

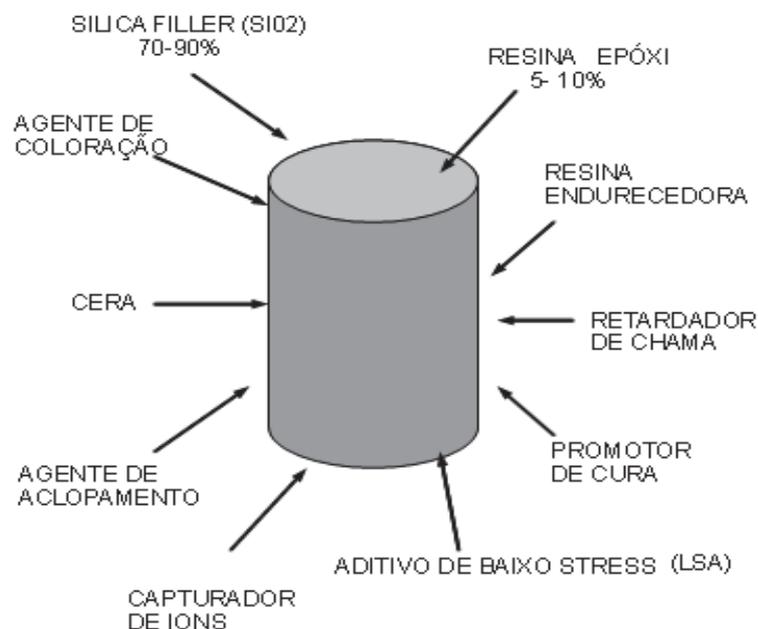
Figura 9 - Diagrama esquemático mostrando um semiconductor encapsulado



Fonte: Packaging (1989, p.24).

Uma composição típica de um *EMC* para semiconductor é mostrado na figura 10. As matérias-primas são misturadas e amassadas através de um rolo resultando numa mistura homogênea em forma de folha, que é então pulverizado. O material em pó é pelotizado em pelotas, que são utilizados no passo de moldagem por transferência, mostrado na figura 11. (KOMORI; SAKAMOTO 2009).

Figura 10 - Diagrama esquemático mostrando uma composição típica de um *EMC* para semiconductor



Fonte: Komori e Sakamoto (2009, p. 342).

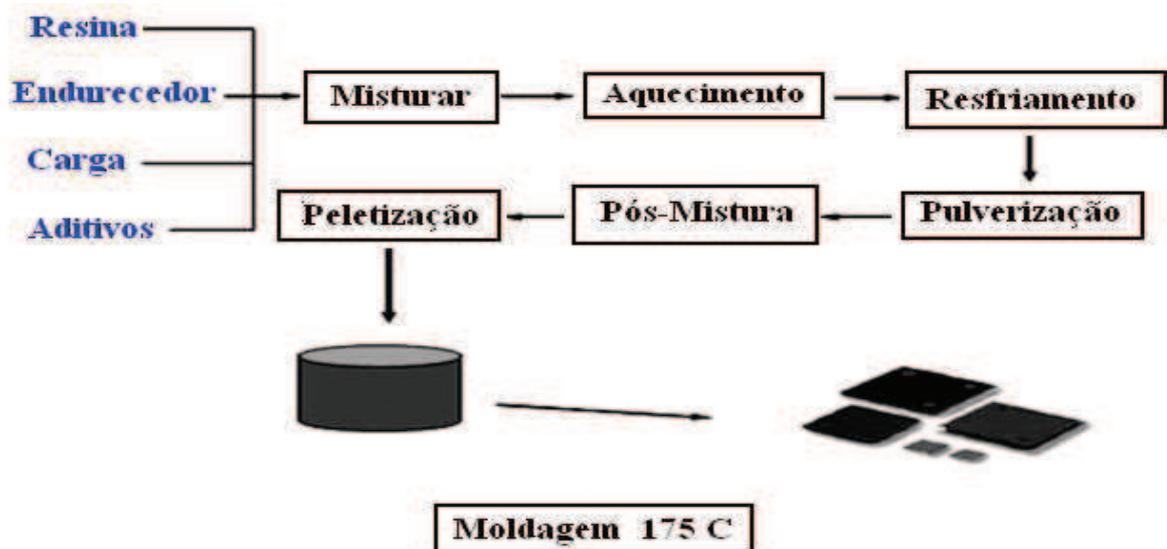
Figura 11 - Exemplo de um composto de moldagem de epóxi em formas de pó e pellet



Fonte: Komori e Sakamoto (2009, p. 342).

As resinas epóxi apresentam vantagens para este tipo de aplicação porque as suas propriedades físicas são bem equilibradas. Por exemplo, apresentam força de aderência elevada, resistência química e à umidade superior e excelentes propriedades elétricas. No quesito de processamento é eficiente, pois apresenta baixa temperatura para cura e uma viscosidade baixa antes da fusão. (KOMORI, SAKAMOTO, 2009). A figura 12 apresenta um modelo de fluxo no processo de transferência

Figura 12 - Modelo de fluxo de processo de transferência para um EMC



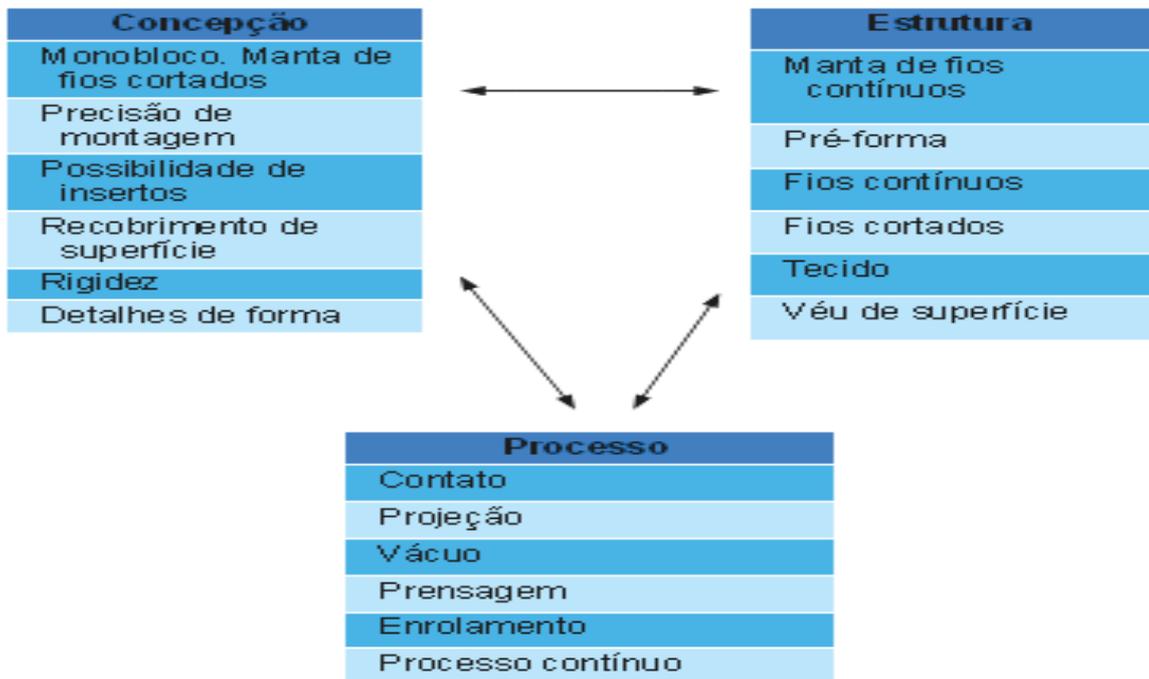
Fonte: Komori e Sakamoto (2009, p. 342).

2.5.2 Processo de Moldagem do EMC

Segundo Wiebeck, Harada (2005), há um grande número de processos de moldagem sendo utilizados para fabricar produtos. Todo processo tem vantagens econômicas, de produção e desempenho e com estes critérios deverão ser cuidadosamente considerados na etapa de moldagem.

A escolha do processo de moldagem resulta da resolução do trinômio: desenho (concepção), estrutura do compósito e possibilidades do processo. Conciliar estes parâmetros é complexo, tanto pelas possibilidades oferecidas como pelas interações entre o desenho, a estrutura e o processo. É absolutamente necessário conhecer perfeitamente; “1) Os diferentes processos de moldagem; 2) As diferentes estruturas possíveis; 3) Critérios de desenho a serem levados em consideração, de acordo com a figura”. (WIEBECK; HARADA, 2005, p. 219). A figura 13 demonstra o diagrama do projeto.

Figura 13 - Diagrama de projeto de fabricação de EMC



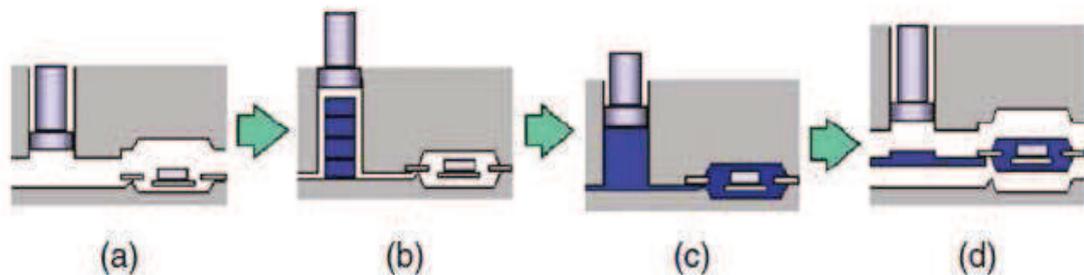
Fonte: Wiebeck e Harada (2005, p.219).

Segundo Komori e Sakamoto (2009, p. 347) o método de moldagem por transferência é normalmente utilizado em encapsulamento de semicondutores com EMC. A figura 14 mostra o processo de moldagem.

O processo de moldagem por transferência inclui as seguintes etapas:

- a) Colocar o substrato, frame, cumbo e interpor com *chips* semicondutores nas cavidades de um molde aquecido.
- b) fechar o molde e preencher com EMC de pellets no cilindro e quando estiver amolecida é aplicada pressão ao pistão.
- c) A carga flui da cavidade de transferência para dentro da cavidade do molde sob pressão até que esteja curado.
- d) Abrir o molde e liberar o material moldado.

Figura 14 - Ilustração por etapas da transferência do processo de moldagem



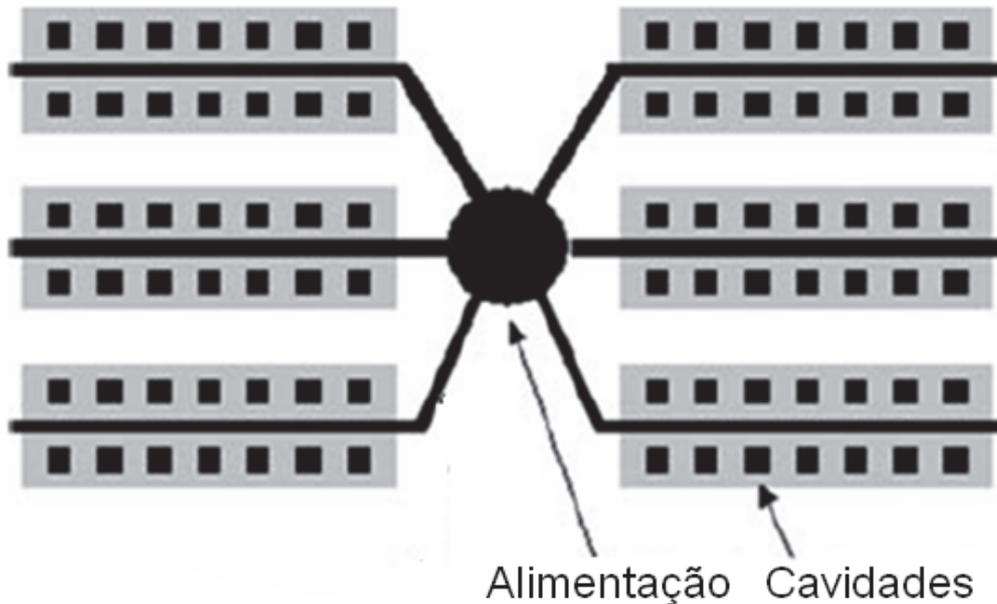
Fonte: Komori e Sakamoto (2009, p. 347).

Segundo Wiebeck, Harada (2005), as vantagens da moldagem por transferência são: o fluxo proporciona maior homogeneidade do material e a dimensão da peça moldada é independente do peso da carga. Do ponto de vista prático, o volume de carga não necessita ser exato.

Existem outros dois tipos de métodos de transferência de moldagem:

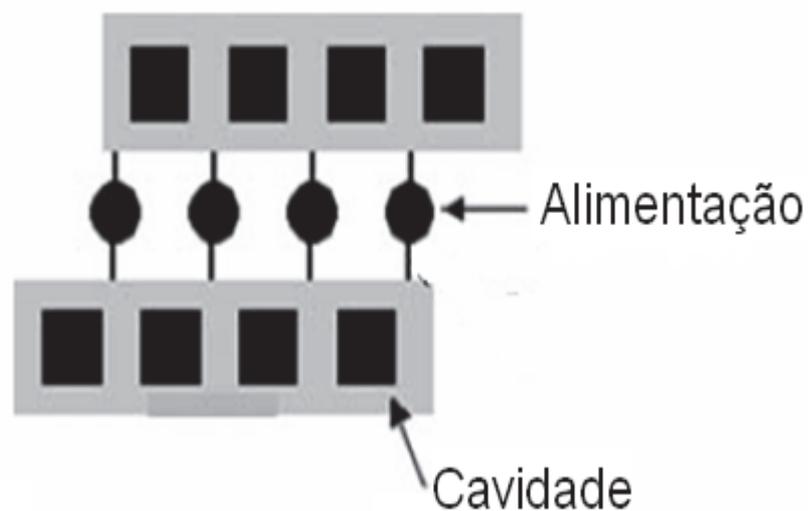
- a) O método convencional de grande escala na qual a alimentação é através de um único ponto que por sua vez distribui para múltiplas cavidades. A figura 15 representa o método de alimentação do EMC.
- b) Multi-Alimentadores, onde pequenos reservatórios de matéria-prima distribuem para um ou mais cavidades no molde. A figura 16 representa o método de Multi-Alimentadores.

Figura 15 - Ilustração esquemática um único ponto de alimentação do *EMC* pelo método convencional de processo de transferência de moldagem



Fonte: Komori e Sakamoto (2009, p. 347).

Figura 16 - Ilustração esquemática de vários pontos de alimentação do *EMC* pelo processo de transferência de moldagem



Fonte: Komori e Sakamoto (2009, p. 347).

A temperatura dos moldes é em geral entre 170 e 180⁰C. O tempo de moldagem é em geral 120s no convencional método e 60 a 90 s no método de multi-alimentadores. (KOMORI, SAKAMOTO 2009).

2.5.3 Propriedades Relevantes do Epóxi para Encapsulamento

A grande versatilidade das propriedades do epóxi torna a resina termorrígida predominantes no uso de isolantes elétricos. As propriedades básicas do epóxi podem ser modificadas de muitas maneiras por diferentes tipos de mistura ou de resina, através da seleção de agentes de cura, e pelo uso de modificadores.

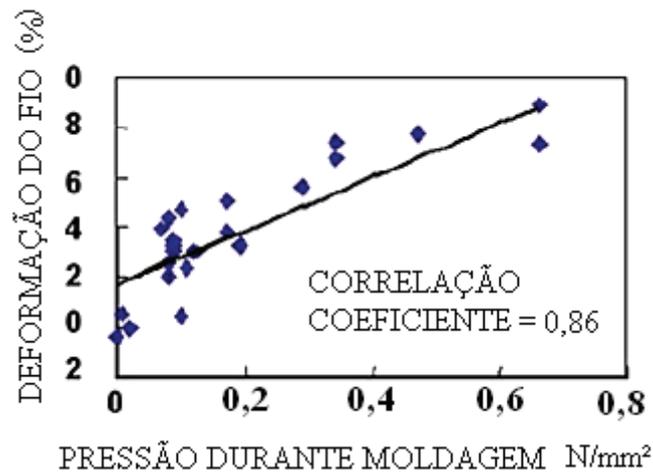
Especificamente a resina epóxi éter de diglicidil bisfenol A (DGEBA) tem inerentes propriedades físico-química que a torna ideal para uso elétrico e eletrônico. (KOMORI; SAKAMOTO, 2009).

2.5.3.1 Moldabilidade

Segundo Komori e Sakamoto (2009; p 348) a moldabilidade é uma propriedade que deve ser observada não apenas para aumentar a produtividade no processo de fabricação de semicondutores, mas também para assegurar a confiabilidade de funcionamento dos mesmos. No processo de moldagem por transferência, onde os *EMC* não curados sofrem aquecimento e pressão, resulta na fundição do material preenchendo as cavidades do molde. A cura da resina de epóxi é através do aquecimento que favorece a formação de uma estrutura reticulada. Este processo de cura deve ser monitorado constantemente, pois a cura rápida pode resultar num aumento excessivo na viscosidade e interferir o fluxo da alimentação do material nas cavidades do molde e conseqüentemente provocarem danos nos constituintes que compõem os semicondutores. Por outro lado se o processo de cura for muito lento os *EMC* não endurecem suficientemente resultando um colapso do produto moldado. Portanto são crítico conciliar a viscosidade de fusão, fluidez e o processo de cura do *EMC* adequadamente de acordo com o molde e os semicondutores.

A figura 17 mostra os efeitos do impacto da pressão aplicada ao molde durante a moldagem, demonstrando um indicador da viscosidade do *EMC*, e a taxa de deformação do fio de ouro. Pode ser observado que a pressão mais elevada de moldagem devido à viscosidade alta do *EMC* provoca deformação dos fios de ouro.

Figura 17 - Relação entre a deformação do fio e a viscosidade de moldagem EMC



Fonte: Komori e Sakamoto (2009, p.348).

2.5.3.2 Adesão

A resina epóxi é um dos adesivos mais fortes disponíveis, com excelente aderência a todos substratos em qualquer condição de superfície. Esta característica é atribuída à presença dos grupos altamente polares de hidróxido e éter na qual tem uma ligação química e física. Epóxi são conhecidos para aplicações em superfícies de película oleosa ou mesmo debaixo de água. (KOMORI, SAKAMOTO 2009).

2.5.3.3 Permeabilidade

A principal função do encapsulamento é impedir o contato da umidade com os componentes na qual pode resultar falhas elétricas ou eletrônicas.

A umidade relativa e a temperatura do ar são efeitos ambientais que podem ser irreversíveis causados pela afinidade da água por grupos funcionais polares. Neste contexto as interações polares entre moléculas de água e a resina epoxídica tem influência na absorção de água, ou seja, quanto maior for a polaridade do termorrígido maior será a sua capacidade de absorção de água, pois as matrizes epóxi, as quais curam por meio de grupos hidroxilas (OH) presentes na sua estrutura tridimensional são fortemente polares. Elas se ligam facilmente às moléculas de água, por ligações de hidrogênio. A adição de agentes de cura não polares em matrizes epóxi polares levam a uma diminuição de absorção de umidade na resina. (CUNHA; COSTA; REZENDE, 2006).

Segundo Sobrinho (2005) as diferentes configurações geométricas espaciais na molécula da resina podem ocasionar uma estrutura mais aberta, resultando na absorção de

umidade pela cadeia polimérica através do interior da estrutura molecular. Matriz polimérica com arranjo cristalino bem empacotado possui menor volume de vazios existentes dentro da molécula, portanto são mais eficazes na resistência à umidade.

2.5.3.4 Efeitos Químicos

A degradação química pela presença de água é apontada como uma das principais causas de falha em matriz epoxídica exposta à atmosfera úmida ou em contato com meio aquoso. (MERDAS et al., 2002).

A resina epóxi DGEBA é utilizada extensivamente em várias áreas industriais, predominantes no uso de isolantes elétricos. A utilização do epóxi para encapsulamento de semicondutores expõe o material às condições de umidade e elevadas temperaturas, pois pode ocorrer a degradação do polímero. (WANG et al., 2011). A degradação acentuada da resina epóxi pode reduzir o tempo de uso dos semicondutores, pois compromete as propriedades elétricas através da corrosão e por sua vez provocam;

- a) o desaparecimento de filmes finos metálicos;
- b) rompimento no sistema elétrico;
- c) erosão e dissolução do metal a partir de áreas anódicas.

Para minimizar a degradação química pela presença de água é apontado como uma dos procedimentos, a utilização de agentes alcalinos no composto de moldagem de epóxi. Os íons Na^+ , K^+ , Cl^- e Br^- metais altamente reativos podem provocar interações localizadas entre os grupamentos hidroxila (OH e H presentes nas cadeias resina epóxi DGEBA) o que pode induzir a formação de pares iônicos ou complexos iônicos entre as espécies o que contribui para menor absorção de água devido à diminuição da afinidade das mesmas com moléculas de água. (CUNHA; COSTA; REZENDE, 2006).

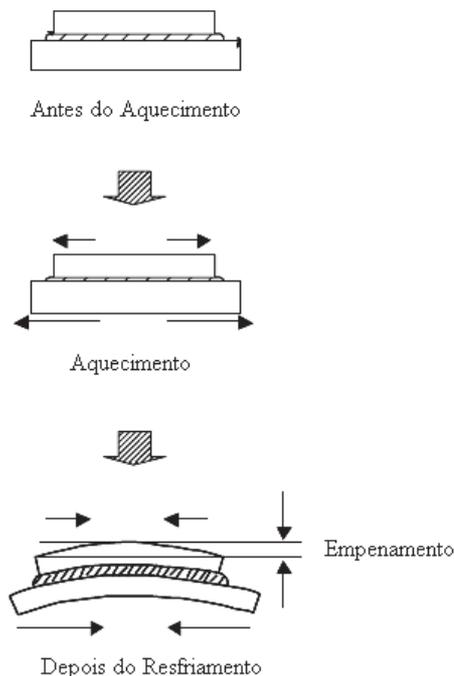
2.5.3.5 Condutividade Térmica

O calor é gerado muitas vezes dentro de uma unidade e deve ser transportada para a superfície para evitar danos internos para os componentes. Por exemplo, em local quente as temperaturas de alguns componentes como isolantes plásticos na qual a condutividade térmica é pobre ocorrem à degradação. Quando uma resina com uma elevada condutividade térmica é usada, o calor é dissipado mais rápido. A condutividade de um determinado material pode ser

aumentada por um fator de quatro ou cinco, com adição dos agentes de carga apropriados. Materiais de alta condutividade térmica incorporam grandes quantidades de partículas, tais como areia grossa, óxido de alumínio, óxido de magnésio, e óxido de berílio. A condutividade térmica não aumenta em proporção com a condutividade térmica de materiais de enchimento usados. (TAKEDA; MASUKO, 2009).

A resina epóxi tem características químicas que justificam a sua aplicação no encapsulamento de semicondutores, no entanto devido à suas baixas propriedades mecânicas e elevado coeficiente de expansão térmica (CTE) comparado com materiais inorgânicos, não preenchem os requisitos para aplicação elétrica. (SUWANPRATEEB; HATTHAPANIT, 2002). Assim partículas de sílica são normalmente utilizadas como carga da matriz na resina epóxi com objetivo de reduzir o CTE e melhorar a condutividade térmica. A figura 18 demonstra as etapas do um processo de resfriamento em que os materiais apresentam diferenças significativas no CTE que resulta o empenamento da estrutura.

Figura 18 - Etapas do processo de aquecimento e resfriamento



Fonte: Takeda e Masuko (2009, p. 412).

2.5.3.6 Propriedades Elétricas

As resinas epóxi em geral, são bons isolantes e são um dos principais materiais utilizados em equipamentos eletrônicos. Somente saber que o material é um isolador é insuficiente. É

importante avaliar outros valores elétricos como uma medida do isolamento dielétrico de componentes eletrônicos e de isolamento elétrico. (TAKEDA; MASUKO 2009).

A condutividade elétrica de um material na presença de água e de um contaminante iônica favorece a corrosão galvânica. Para minimizar este fenômeno, a matriz de metalização é coberta por uma camada de passivação, porém a cobertura completa dos fios geralmente é impossível devido às diferenças de geometria do material de encapsulamento com a estrutura de ligações dos fios (RAO et al., 2004).

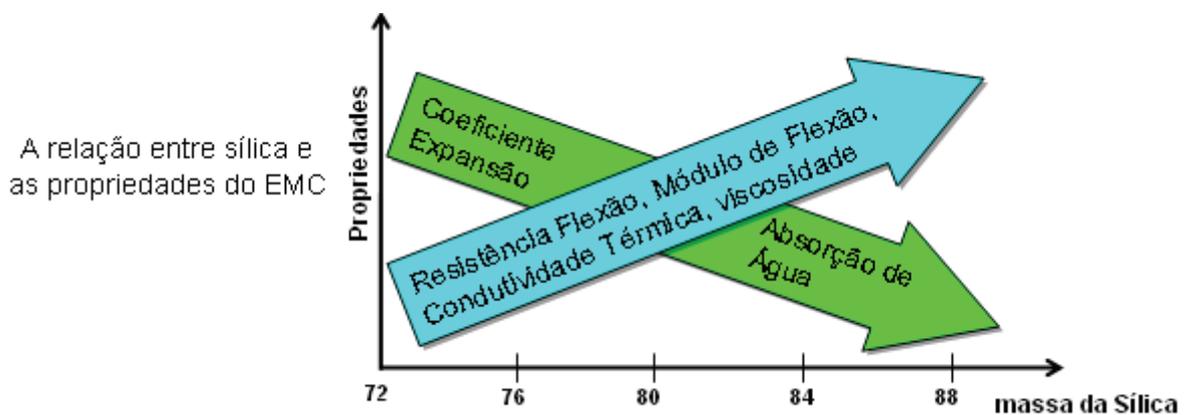
Estas faixas de valores da tabela 3 estão relacionadas com a quantidade de percentual de massa da sílica que resultam no aumento ou diminuição das propriedades conforme visualizado na figura 19.

Tabela 3 - Propriedades típicas do material para encapsulamento de semicondutores

| Propriedades | Valores |
|---|------------|
| Resistência Dielétrica (V/mil) | 500 |
| Adesão | Excelente |
| Ensaio de absorção de água, 24- hr (%) | 0.1 – 0.25 |
| Ensaio de Tração (Mpa) | 28 – 140 |
| Ensaio de Flexão (Mpa) | 103 - 275 |
| Módulo de Elasticidade (MPa) | 2400 |
| Condutividade Térmica [10^{-4} cal/sec – cm ² / ⁰ C/ cm] | 4.0 |
| Coefficiente linear de expansão térmica $\times 10^{-5}$ | 4.0 |
| Resistência Química ácidos, álcalis e solventes | Excelente |

Fonte: (RAO et al., 2004).

Figura 19 - Variação das propriedades de acordo com a quantidade da Carga



Fonte: Rao et al. (2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para avaliar matriz de epóxi contendo CCA em comparação à sílica fundida (natural).

A justificativa de se obter uma amostra com o tempo de 4 horas de moagem na qual apresenta maior grau de superfície específica é devido a um estudo comparativo realizado por Calheiro (2011) entre as CCA e a sílica fundida, pois esta apresenta um alto grau, em torno de $170 \text{ m}^2 / \text{kg}$ e que são largamente utilizadas na confecção de compósitos para encapsulamento de semicondutores. (KOMORI; SAKAMOTO, 2009).

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

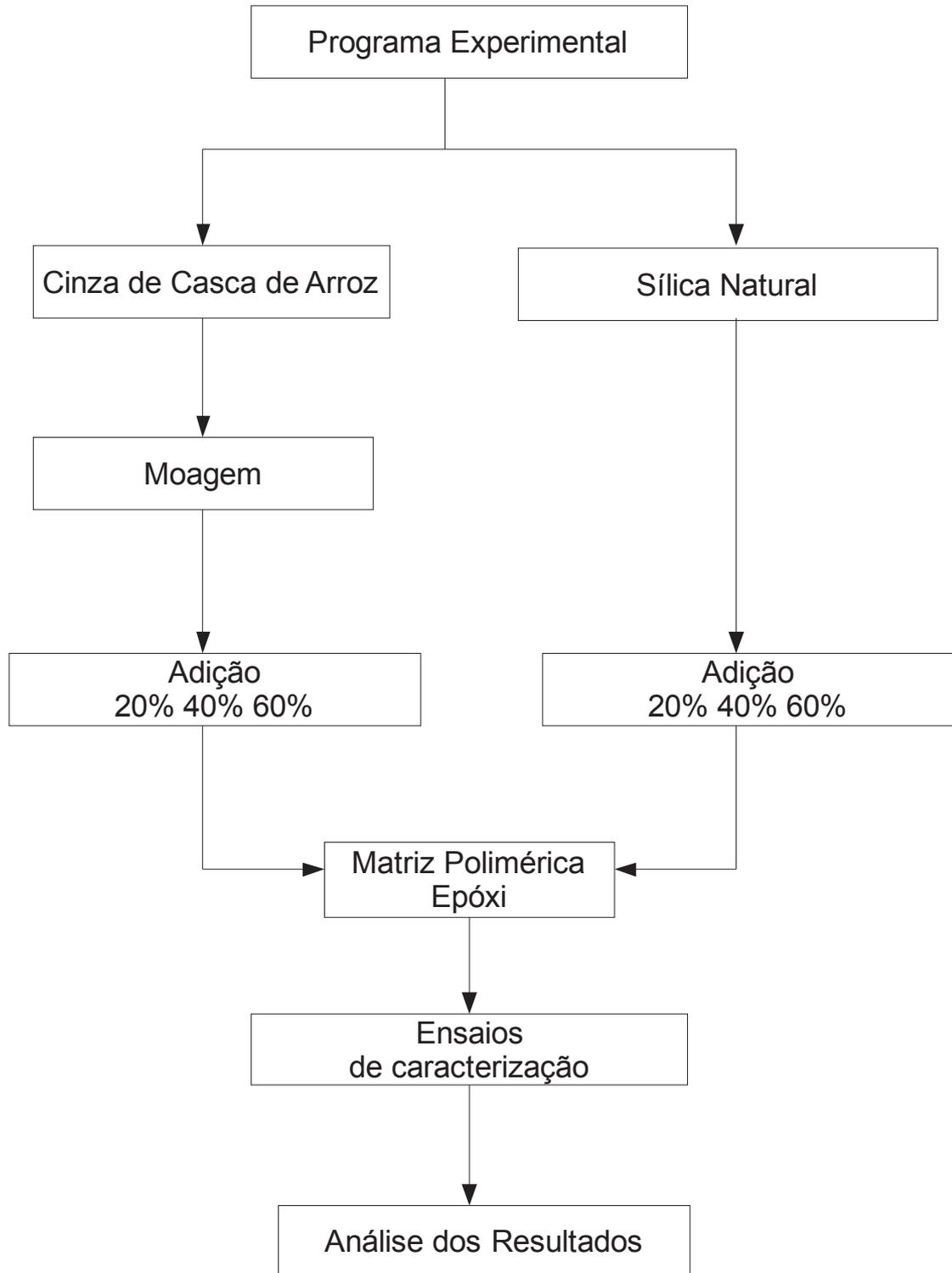
O procedimento foi determinado, com base nas informações bibliográficas em que resultou em dois métodos. São eles:

- a) a incorporação da CCA e Sílica Natural na matriz polimérica (Epóxi).
- b) matriz de Epóxi éter de diglicidil bisfenol A (DGEBA) SQ 2004 como referência.

A etapa seguinte consiste no desenvolvimento no laboratório, através de confecção de compósitos através de estudos de dosagem.

A figura 20 demonstra as etapas do programa experimental.

Figura 20 - Etapas do programa experimental



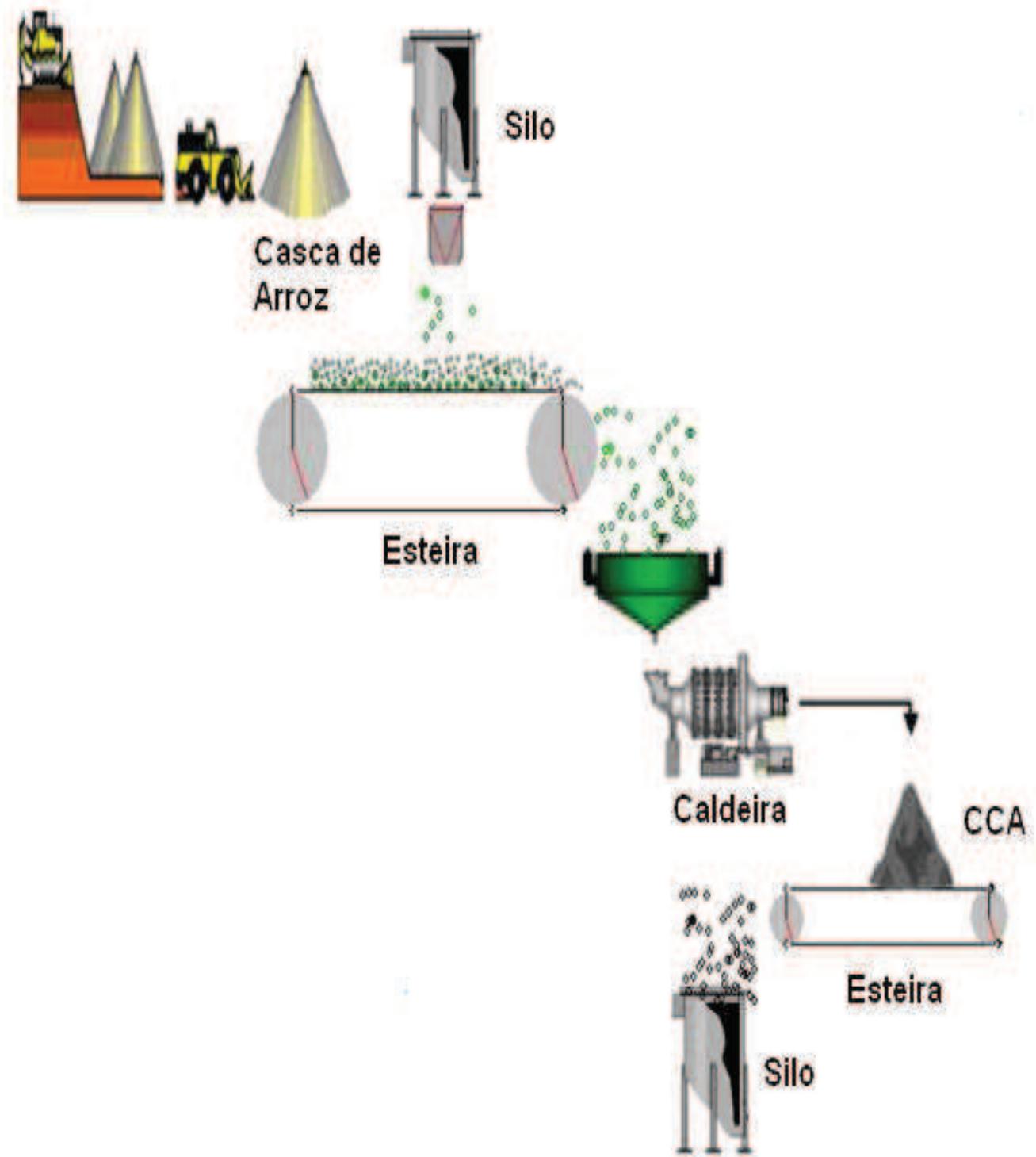
3.1.1 Materiais

Consiste em escolher os materiais com base na avaliação de suas propriedades química e físicas através da literatura e fornecedores, resultando no alinhamento do material para o funcionamento do processo de confecção dos corpos de prova.

3.1.1.1 Obtenção da CCA

Na pesquisa foi utilizada a CCA oriunda da combustão em caldeira pela empresa Companhia de Bebidas das Américas (AmBev) situada no município de Viamão-RS, na qual utiliza como combustível a CA. A mesma é deslocada continuamente para caldeira através de uma esteira automática. A velocidade da esteira é controlada conforme a vazão de ar que entra no sistema. A figura 21 representa o fluxograma da obtenção da CCA.

Figura 21 - fluxograma da obtenção da cinza da casca de arroz



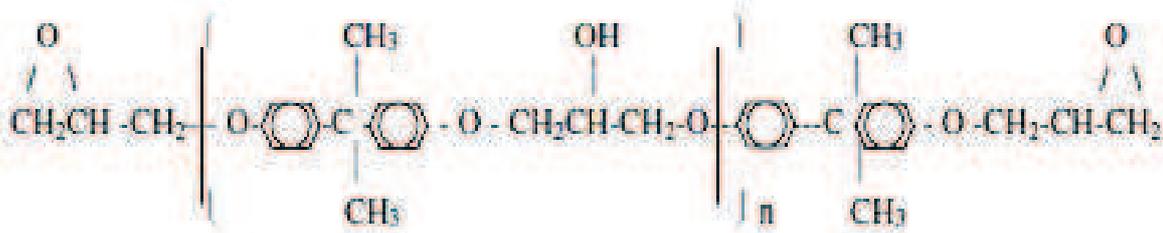
3.1.1.2 Resina Epóxi

A seleção da resina a ser utilizada depende exclusivamente do fim a que se propõe a peça final e depende do custo-benefício da resina. Na etapa experimental foi utilizada a

resina epóxi éter de diglicidil bisfenol A (DGEBA) SQ 2004, fornecido pela Empresa nacional SILAEX Química LTDA na qual a fórmula estrutural da resina é representada na fórmula química 7. A escolha deste produto foi justificada de acordo com Komori, Sakamoto (2009), que menciona que este tipo de resina é utilizado como matéria prima para encapsulamento de semicondutores e por apresentar certas propriedades atrativas tais como:

- a) baixa viscosidade
- b) baixa contração dimensional
- c) alta adesão
- d) boas propriedades mecânicas e elétricas
- e) boa incorporação da carga.

Fórmula Química 7 - Fórmula estrutural da resina SQ 2004



Fonte: SILAEX (2011).

3.1.1.3 Endurecedores ou Agente de Cura

Os agentes de cura para a resina epóxi, inicialmente foram determinados pelas propriedades físicas e químicas descrito pela empresa SILAEX Química LTDA. Conforme as propriedades dos agentes, a resina de cura escolhida foi à base de poliamina, SQ 3131 fornecido pela empresa SILAEX Química LTDA.

As propriedades da resina epóxi SQ 2004 e do endurecedor SQ 3131, como matéria-prima, sem adição de carga, ou seja, no estado natural, são mostrados na tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades da Resina epóxi SQ 2004 e do endurecedor SQ 3131

| Características Iniciais | Produto | Dados | Unidades |
|---|-------------|---------------|-------------------|
| Cor | Resina | incolor | – |
| | Endurecedor | Líquido âmbar | – |
| Viscosidade, (20 ⁰ C) | Resina | 500 a 800 | cPs |
| | Endurecedor | 300 +/- 100 | cPs |
| | Mistura | – | cPs |
| Peso Específico, (20 ⁰ C) | Resina | 1,12 +/- 0,01 | g/cm ³ |
| | Endurecedor | 1,08 +/- 0,05 | g/cm ³ |
| Proporção de mistura (gramas) | Resina | 100 | – |
| | Endurecedor | 23 | – |
| Temperatura de manipulação (20 ⁰ C) | Mistura | 18 - 30 | Minutos |
| Tempo de utilização da mistura (gel time) a 25 ⁰ C | Mistura | 15 a 20 | Minutos |
| Tempo de endurecimento da mistura, 20 ⁰ C | Mistura | 40 | Minutos |
| Cura total a 20 ⁰ C | Mistura | 24 | horas |

Fonte: SILAEX (2011).

3.1.1.4 Sílica Natural

Os tipos de sílica precipitada diferem principalmente, quanto ao tamanho de partícula primária e área superficial e quanto à estrutura. Atualmente, a maioria dos fabricantes dispõe de, pelo menos, dois tipos de sílica: Uma com alto poder de reforço, com área superficial de ordem de 170 m²/g na qual é a sílica fundida e outro com médio poder de reforço, com área superficial da ordem de 120 m²/g. No procedimento experimental foi utilizada sílica fundida com área superficial 170 m²/g a qual pode ser utilizada em aplicações elétricas. Sílica precipitadas deve ser utilizada em formulações proporcionando uma diminuição da viscosidade. (WIEBECK; HARADA, 2005). A sílica utilizada no experimento é identificada como ZEOCIL 185 pó fornecido pela empresa RHODIA - GRUPO SOLVAY Engineering Plastics Inc., 2012. Segundo o fabricante a sílica ZEOCIL 185 tem aplicações na indústria de borracha, plásticos, creme dental e absorção de líquidos.

3.1.1.5 Desmoldantes

São agentes utilizados na aplicação de superfície de moldes para facilitar a desmoldagem de peças. Os desmoldantes mais utilizados são: estearatos metálicos, silicones e ceras. Estes aditivos formam uma película sobre a superfície da peça, facilitando a retirada do molde. (WIEBECK; HARADA, 2005).

De acordo com as características da resina fornecida pelo fabricante, o desmoldante mais apropriado para esta formulação é a cera, na qual é composta por cera de carnaúba, cera de abelha, parafina e solventes derivados do petróleo.

3.1.2 Moagem da CCA

A moagem é um fator importante, alterando as propriedades físicas das cinzas como a superfície específica na qual tem influência na formação de compósitos por adesão mecânica. O grau de moagem depende do tipo de moinho utilizado e da temperatura de queima. (SANTOS, 1997).

A moagem se faz pela fragmentação das partículas através da colisão das mesmas por diversos meios, através de equipamentos como o moinho de martelo, moinho periquito, moinho de bolas, moinho de faca, entre outros.

Baseados nos resultados dos ensaios da pesquisa de Calheiro (2011), a CCA para este experimento foi moída no equipamento de moinho de bolas por 4 horas, com a finalidade de obter altos valores da superfície específica. A figura 22 mostra o gira moinho horizontal de dois andares modelo CT-240 utilizado fazer a moagem.

Figura 22 - Moinho de Bolas



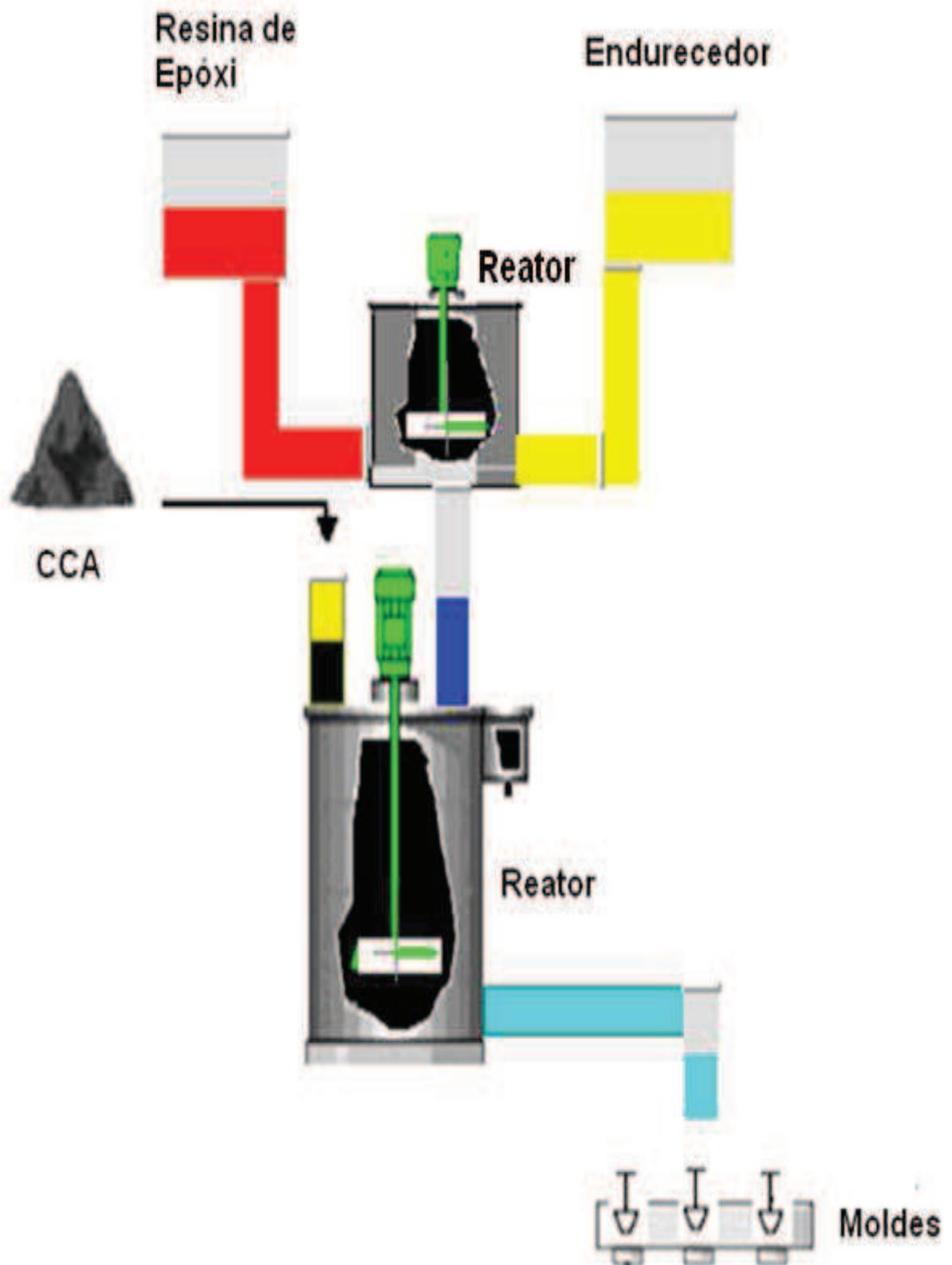
Fonte: Calheiro (2011, p. 44).

3.1.3 Incorporação de CCA e Sílica na Matriz Polimérica

O processo de mistura da CCA, e a resina Epóxi ocorreram através de uma mistura mecânica. Baseado nos estudos realizados por Suwanprateeb e Hatthapanit (2002) em relação da adição a CCA na matriz polimérica de Epóxi, para o encapsulamento de semicondutores, foi estabelecido o percentual em massa das cinza da CCA, e a sílica natural na matriz de 20%, 40% e 60%.

A incorporação começou através da adição dos percentuais em massa de CCA na resina de epóxi e endurecedor. As proporções de resina e endurecedor na formulação são 1:0,50 de acordo com as recomendações do fabricante, o que deu um tempo de manuseio de 30 a 40 minutos até que a mistura comece seu processo de polimerização. Esta proporção de resina e endurecedor se mantiveram constante para todas as formulações. Após adição da resina bisfenol A com endurecedor realizaram-se uma agitação mecânica durante 8 minutos a fim de proporcionar uma mistura homogênea em relação à resina e o endurecedor. Em seguida é adicionado a CCA com o determinado percentual em massa na mistura e novamente se fez uma agitação mecânica, com objetivo de promover a melhor mistura possível. Este mesmo procedimento foi repetido para adição da sílica natural. Todo o processo de incorporação foi realizado na temperatura ambiente não foi necessário o aquecimento dos reagentes. A figura 23 apresenta o fluxograma da incorporação de CCA e Sílica natural na matriz polimérica.

Figura 23 - Procedimento Experimental



3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAS

O desenvolvimento de compósitos poliméricos com vários componentes pode ser bastante complexo, e envolvendo um grande número de experimentos para sua otimização. Nesta tarefa a determinação de parâmetros físicos, químicos e estruturais auxilia na previsão da miscibilidade e compatibilização dos compósitos que possibilitam a determinação do valor ótimo das proporções dos componentes da mistura.

3.2.1 Caracterização da CCA e Sílica Natural

A caracterização se faz necessária a fim de obter a composição da amostra do início ao término do processo com objetivo de realizar comparações dos resultados, facilitando a propagação de informações.

As amostras de CCA e sílica natural foram analisadas através de caracterização físico-química. No quadro 1 são demonstrados os parâmetros físicos, químicos e estruturais e as técnicas empregadas para os ensaios de caracterização. Os fluxogramas dos ensaios de caracterização da matéria prima e dos compósitos CCA e Sílica Natural são representados figura 24 e 25 respectivamente.

Quadro 1 - Ensaio de Caracterização da CCA e Sílica Natural

| | |
|--|-----|
| Caracterização Química | |
| Fluorescência de Raios-X | FRX |
| Caracterização Física | |
| Granulometria | DG |
| Perda ao Fogo | PF |
| Viscosidade | |
| Condutividade Elétrica | |
| Porosimetria | |
| Caracterização Estruturais | |
| Microscopia Eletrônica de Varredura | MEV |
| Microscopia de Força Atômica | MFA |
| Difração de Raios-X | DRX |
| Caracterização Térmica | |
| Análise Termogravimétrica | TG |
| Análise Térmica Diferencial | DTG |
| Ensaio de Absorção de Água | |
| Caracterização das Propriedades Mecânicas | |
| Ensaio de Tração | |
| Ensaio de Flexão | |

Figura 24 - Fluxograma dos ensaios de caracterização da matéria prima CCA e Sílica Natural

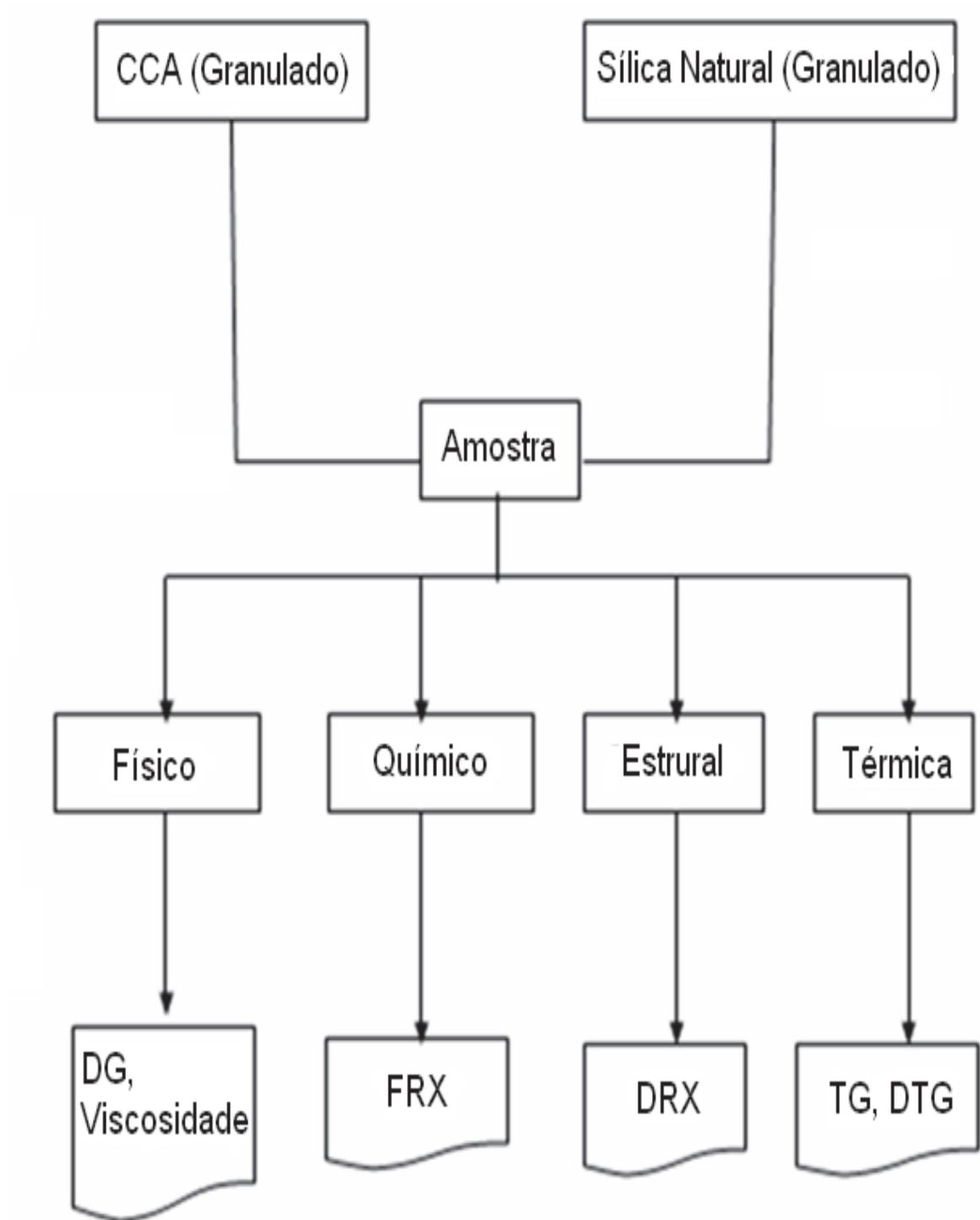
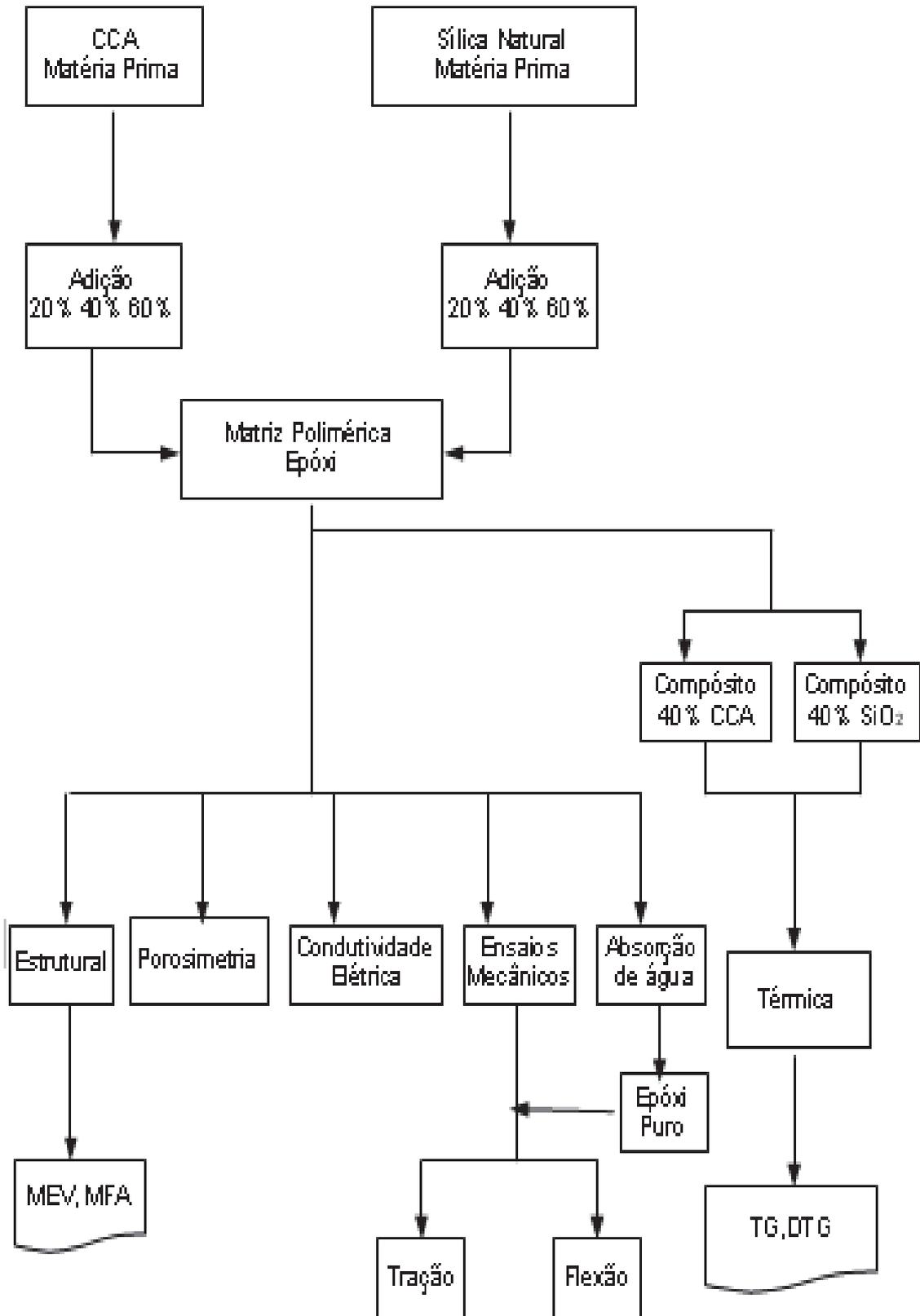


Figura 25 - Fluxograma dos ensaios de caracterização dos compósitos da CCA e Sílica Natural



3.2.2 Fluorescência de Raios-X

A FRX é gerada através de um material que foi bombardeado com alta energia de Raios X ou raios gama. Durante o processo de excitação, um elétron se move a partir de um nível de energia mais elevada para ocupar a posição. A diferença de energia entre os dois revestimentos aparece como uns Raios- X, emitida pelo átomo. (ASKELAND, PHULÉ, 2008).

Através desta propriedade resulta em uma da tecnologia mais simples, precisos e mais econômicos nos métodos analíticos para a determinação da composição química de vários tipos de materiais. Pode ser usado para vasta gama de elementos e proporcionar os limites de detecção no nível de sub-ppm, mas também pode medir concentrações de até 100% com amostra sólidas e líquidas. (ASKELAND, PHULÉ, 2008).

Para a realização do ensaio da Fluorescência de Raios-X da CCA e da Sílica natural foi utilizado o equipamento Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva do modelo e marca EDX 720 HS - Shimadzu do Brasil Comércio Ltda., instalado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da UNISINOS, em São Leopoldo-RS.

3.2.3 Determinação Granulométrica das Cargas

Todos os materiais sólidos apresentam um tamanho de grão na qual é uma característica determinada com frequência quando as propriedades dos materiais estão sendo consideradas. Nesse contexto, existem várias técnicas segundo as quais o tamanho é especificado em termos de área, volume ou diâmetro médio do grão. (CALLISTER JUNIOR, 2008). Uma partícula considerada isolada não significa nada, mas se a mesma se organiza com outras de modo a formar estrutura tem condições de comunicar ao material algumas modificações nas propriedades, tais como o fator de dispersão na qual resulta incorporação mais rápida. (GRISON; HOINACK; MELLO, 1984).

O tamanho dos grãos em relação à formação de compósitos tem uma relevância fundamental, pois estabelece os percentuais em massa para uma composição ótima entre a matriz polimérica e o substrato. (GRISON; HOINACK; MELLO, 1984).

A distribuição granulométrica da CCA e da Sílica natural foi determinado em um analisador de partículas a laser de marca Microtrac, modelo S3500, instalado no laboratório de caracterização e valorização de materiais na UNISINOS, em São Leopoldo-RS.

3.2.4 Perda ao Fogo

A perda ao Fogo (PF) determina a quantidade de material orgânico na amostra, através da queima dos mesmos em que a temperatura do processo fica na faixa de 900 a 950⁰C, eliminando como por exemplo carbono, carbonatos e água combinada.

A diferença da massa residual e inicial, determina o resultado da análise. Os ensaios de PF foram realizados na amostra de sílica natural e CCA. Em relação à CCA o ensaio da PF foi aplicado na amostra com o tempo de moagem de 4 horas sem aditivo.

Os ensaios de PF foram realizados no laboratório de caracterização e valorização de materiais da UNISINOS, em São Leopoldo-RS.

3.2.5 Viscosidade das Misturas Utilizadas

A viscosidade é uma força tangencial por unidade de área entre dois planos horizontais colocados no interior de um líquido na qual se mede a resistência à deformação de um material não-cristalino. O escoamento viscoso de um líquido que tem sua origem nas tensões de cisalhamento imposta por duas chapas planas e paralelas. Quando uma camada líquida desliza sobre outra, observa-se certo atrito, que varia grandemente de um líquido para outro. As diversas camadas do fluido circulante não apresentarão a mesma velocidade de circulação.

As camadas mais próximas à parede apresentam a mesma velocidade de circulação e, à medida que ele se distancia, a velocidade do fluido aumenta.

A viscosidade é, portanto, uma resistência que tende a impedir que as moléculas dos fluidos se movam livremente. (CALLISTER JUNIOR, 2008).

A determinação da viscosidade do Epóxi, CCA e Sílica Natural da matéria prima foram realizados no laboratório do Centro Tecnológico de Polímeros (CETEPO)-SENAI, em São Leopoldo-RS. O nome do equipamento utilizado: Viscosímetro Brookfield, Modelo DV-II +.

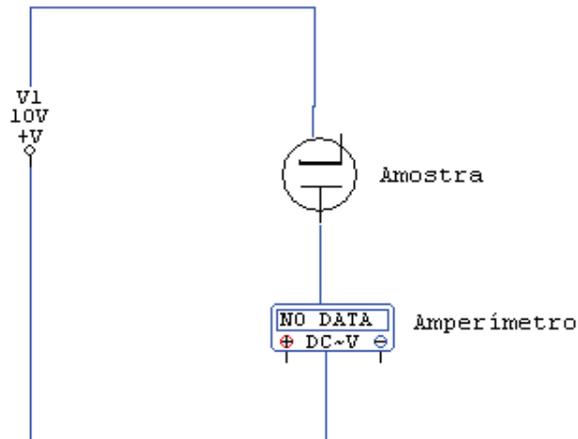
Condições do ensaio: As amostras foram avaliadas em embalagem plástica de PP de capacidade de 250ml, com diâmetro e altura de 6,50 cm, sem proteção de haste, devido à quantidade das mesmas serem inferiores a 600 ml.

3.2.6 Condutividade Elétrica

A determinação dos valores da condutividade elétrica dos compósitos da sílica natural e CCA foram realizadas pelo método de duas pontas.

Este método é simples, em que se resume em aplicar uma tensão sobre a amostra que está em contato com dois eletrodos metálico e medir através do aparelho, amperímetro, a corrente que circula no corpo de prova. A figura 26 representa o esquema do circuito utilizado no método descrito.

Figura 26 - Desenho do circuito do método de duas pontas.



A determinação da condutividade elétrica (σ) é definida pela equação 1

$$\sigma = \frac{I}{A} \cdot \frac{L}{V} \quad (1)$$

Onde:

I = Corrente elétrica

L = Espessura da amostra

A = área da amostra

V = Diferença de potencial

Para o ensaio da condutividade elétrica foram confeccionados corpos de prova para sílica e CCA com o mesmo processo de embutimento utilizados para a realização dos ensaios de absorção de água, porém as dimensões dos corpos de prova para os ensaios obedecem à norma *ASTM D 257-07*.

Os testes da determinação da condutividade elétrica foram realizados no Instituto Tecnológico em Ensaios e Segurança Funcional (ITT FUSE) na UNISINOS, em São Leopoldo-RS.

3.2.7 Porosimetria

A blenda do epóxi com a sílica é composta por sílica amorfa na forma de partículas irregulares isoladas ou agregadas. Uma carga que tenha estrutura grande, possui um amplo espaço vazio. O aumento da porosidade, aumenta a condutividade elétrica e a viscosidade. (WIEBECK; HARADA 2005). A determinação da porosidade foram realizados no laboratório da Engenharia Civil Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), em São Leopoldo-RS. Porosímetro a mercúrio micro processado, Marca: Quantachrome Corporation.

Especificação Técnica: modelo Poromaster 33, mede o volume de poros de 200 a 0,0070 um de diâmetro, trabalhando com uma pressão de 0 a 50 PSI para o sistema de baixa pressão e com uma pressão de 20 a 33000 PSI para o sistema de alta pressão. Acompanha bomba de vácuo e software para comando do aparelho. Aplicação: Determinação da porosidade de materiais como concretos, argamassas, cerâmica, gesso, etc.

Os ensaios foram aplicados nos compostos de epóxi com CCA e sílica natural.

3.2.8 Difração de Raios-X

O raio X são uns tipos de radiação eletromagnética que se caracteriza por apresentar elevada energia e curto comprimento de onda. Os raios- X quando incide sobre um material sólido, ocorre uma dispersão de uma fração deste feixe, resultando no espalhamento, em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe. (CALLISTER JUNIOR, 2008).

Esta característica do comportamento dos raios- X , sobre os materiais sólidos permite na investigação de materiais através da determinação das orientações cristalográficas de monocristais. (CALLISTER JUNIOR, 2008).

A caracterização da CCA e sílica natural através do ensaio DRX foram realizadas no laboratório de física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), no difratômetro Siemens D5000 com as amostras em forma de pó. A identificação dos picos obtidos no aparelho foi realizada com um programa *Philips Analytical*.

3.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

O MEV tem como principal aplicação à análise da morfologia da superfície da amostra, fornecendo informações sobre a estrutura topográfica e sobre composição química da superfície. A formação da imagem está relacionada há dois modos. Em uma a imagem é formada por elétrons de alta energia oriundos da superfície da amostra e em outro a imagem é formada pelos elétrons de baixa energia também oriundos da superfície. A imagem obtida através desta combinação é uma imagem de contraste de composição de diferentes elementos químicos da amostra analisada. (WIEBECK; HARADA 2005).

Nos compostos formados pelo epóxi com a CCA e sílica natural, foram feitas análises de superfície através do MEV com objetivo de verificar a tensão interfacial da matriz (epóxi) com a fase dispersa (sílica).

As imagens foram obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo LS15 marca ZEISS, instalado no Instituto Tecnológico em Ensaios e Segurança Funcional (ITT FUSE) na UNISINOS, em São Leopoldo-RS.

3.2.10 Microscopia de Força Atômica

O Microscópio de Força Atômica gera imagens das superfícies das estruturas através de um processo semelhante a uma agulha de toca-discos, onde no lugar da agulha, se encontra o cantilever, que consiste de uma haste flexível cuja parte superior é acrescida uma ponta com dimensão micra. Esta haste percorre a superfície do material de forma obter uma imagem que utiliza um sistema de posicionamento com cerâmicas piezoelétricas, que realizam movimentos em três direções (x,y,z), com precisão de angstrom (Å). Durante a varredura da superfície podem ocasionar forças de atração ou repulsão ocasionadas em função da distância entre cantilever e a superfície da amostra. (BERNARDES FILHO; MATTOSO, 2003).

Nos compostos formados pelo epóxi com a CCA e sílica natural, foram feitas análises de superfície através do MFA com objetivo de verificar a distribuição dos dois componentes na matriz polimérica.

As imagens foram obtidas pelo Microscópio de Força Atômica, Solver Next, marca NTMDT instalado no Instituto Tecnológico em Ensaios e Segurança Funcional (ITT FUSE) na UNISINOS, em São Leopoldo-RS.

3.2.11 Caracterização Térmica

De acordo com Rodrigues e Marchetto (2002) é um grupo de técnicas que tem por finalidade determinar as propriedades físicas e químicas de um determinado produto através de aquecimento em função do tempo.

Algumas das principais análises térmicas:

1. Termogravimetria (TGA);
2. Análise Térmica Diferencial (DTA);
3. Análise Termomecânica (TMA);
4. Propriedades Termo Físicas (TPP). (RODRIGUES; MARCHETTO, 2002)

Segundo Rodrigues e Marchetto (2002) termogravimetria é uma caracterização térmica na qual a mudança da massa de uma substância é em função da temperatura. Esta análise é empregada normalmente em polímeros. Os resultados da análise (TGA) são expressos através de curvas e derivadas termogravimétricas (DTG) em que a taxa de mudança de massa com o tempo é expresso na unidade dm/dt .

Análise Térmica Diferencial (DTA), é uma técnica que estuda o comportamento dos materiais em relação a mudanças físicas e químicas ao sofrer aquecimento. Estas mudanças físico-químicas estão relacionados com absorção de calor (endotérmico) ou liberação de calor (exotérmico) na qual são detectados através de picos e nas faixas de temperatura as quais ocorrem. (RODRIGUES; MARCHETTO, 2002).

Para a realização do ensaio de análise Térmica da CCA e da Sílica natural foi utilizado o equipamento Sistema de Análise Térmica com Especificação Técnica: Modelo RB-3000-20. Forno tubular com núcleo de alumina, aquecimento por resistência metálica solidária a concreto refratário, isolamento em fibra cerâmica temperatura máxima de 1200°C. Sistema porta-amostra de quartzo, termopar tipo K com tempo de resposta de 1 segundo, bloco de análises em níquel, balança eletrônica sensibilidade de 0,01 g, cadinho de níquel, instalado no laboratório de Engenharia Civil na UNISINOS, em São Leopoldo-RS.

3.2.12 Absorção de água

Para a determinação do percentual de água, será realizado de acordo com a norma *ASTM D 570-10* em que o compósito, é seco em estufa a 50°C por 24 horas e após imerso em água destilada a 23°C por 24 horas. Após as amostras retiradas da água, são secas com papel

absorvente e pesadas e imediatamente. O ensaio foi repetido oito vezes para cada percentual de dosagem para duas amostras distintas.

O percentual de absorção da água é calculado pela equação 2:

$$\frac{\text{Massa do compósito após 24 h} - \text{Massa do compósito seco}}{\text{Massa do compósito seco}} \times 100 \quad (2)$$

3.2.13 Moldagem dos Corpos de Prova para Absorção de Água e Condutividade Elétrica

Com o propósito de se aproximar da situação real do processo de encapsulamento de semicondutores com compósitos a base de epóxi bisfenol A, foram produzidos corpos de prova obedecendo às normas para os moldes de confecção tanto para absorção de água como condutividade elétrica, porém os corpos de prova obtidos estão abaixo das especificações exigidas, devido à maneira que as misturas foram condicionadas na forma e principalmente pela pressão aplicada nas amostras para todos os índices de dosagem na qual está abaixo do processo habitual de encapsulamento de semicondutores. Os corpos de prova obtidos seguem a seguinte metodologia.

Após a incorporação de CCA na Matriz Polimérica, a mistura foi levada a uma prensa que possui um molde no formato de um cilindro com 30 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento. No molde é adicionado um desmoldante com a finalidade de que amostra não se prenda no mesmo. Colocou-se a mistura no molde e com uma tampa na forma de disco, fechou-se o molde e em seguida adicionou-se de maneira manual através uma alavanca, um peso sobre a mistura de 20 kN. Após esta operação regula o relógio da prensa para 15 minutos. Durante o processo de prensagem o molde recebe aquecimento entre 150 a 200⁰C promovendo a cura da resina obtendo-se compósitos com formato circular com 30 mm de diâmetro e 3,2 mm de espessura. As figuras 27 e 28 demonstram os corpos de prova da CCA e sílica natural com epóxi.

Figura 27 - Molde da CCA



Figura 28 - Molde da Sílica



O equipamento utilizado para fazer o fechamento dos moldes para moldagem dos corpos de prova para absorção de água, marca Panambra, foi do laboratório de Materiais da Engenharia Mecânica, na Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), em São Leopoldo-RS. O equipamento é representado na figura 29.

Figura 29 - Prensa

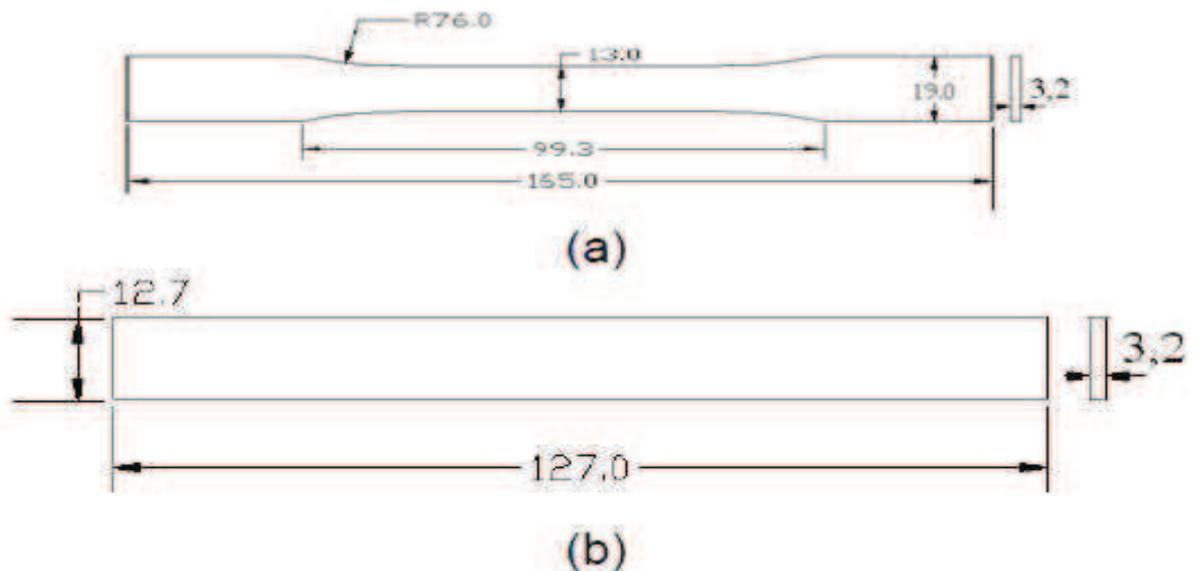


3.2.14 Ensaios Mecânicos

São aqueles que permitem avaliação da miscibilidade e a compatibilização de compósitos sendo que cada uma tem suas vantagens, desvantagens e seus limites. Todos os ensaios devem seguir as normas da ABNT e *ASTM*. No caso dos compósitos os ensaios de tração e flexão são os mais frequentes. (WIEBECK; HARADA 2005).

Os moldes dos corpos de prova de tração e flexão têm o formato final de acordo com as normas da *ASTM D 638-10*, para que a mistura vazada nestes moldes, após a cura, possua as dimensões adequadas para realizar os ensaios. A geometria e as dimensões dos corpos de prova são mostradas na figura 30. Foram confeccionados cinco corpos de prova. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente $25^{\circ}\text{C} \pm 5$.

Figura 30 - Geometria e dimensões dos corpos de prova para o ensaio de tração (a) e flexão (b). Dimensões em milímetros.



Fonte: Norma *ASTM D638-96*

3.2.14.1 Ensaio de Tração

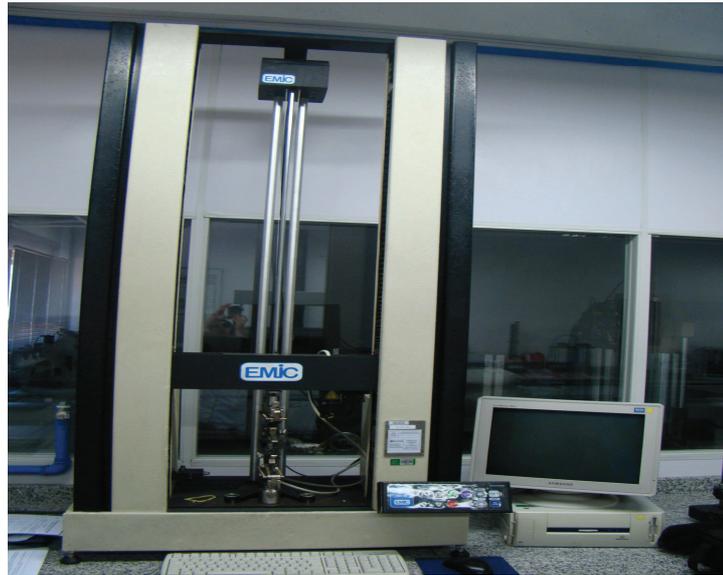
A resistência à tração é a medida da capacidade de um determinado material de resistir às forças que tendem a separá-lo e o quanto o material estende antes da ruptura. Os ensaios de tração são utilizados para avaliar diversas propriedades mecânicas dos materiais. A resistência à tração é analisada pela carga aplicada ao material, por unidade de área, no momento da ruptura. (CALLISTER JUNIOR, 2008).

O teste de tração fornece informações do limite de escoamento, limite de resistência, módulo de elasticidade e da ductilidade dos materiais. Em geral, é um teste aplicado em metais, ligas e polímeros. (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Os ensaios de resistência à tração e alongamento na ruptura foram realizados segundo a norma *ASTM D 638-10* na máquina de ensaios com capacidade de 20.000 N, marca EMIC do laboratório do Centro Tecnológico de Polímeros (CETEPO)-SENAI em São Leopoldo-RS, com um dispositivo de fixação de garras, utilizando o Micro-Extensômetro.

Este equipamento foi utilizado por apresentar sensibilidade para cargas ensaiadas, facilidade de ajuste da velocidade e grande deslocamento, na qual a foto da prensa é apresentada na figura 31.

Figura 31 - Máquina de ensaios de Tração e Flexão



O ensaio de tração foi realizado com uma velocidade de 50 mm/min (Cinquenta milímetros por minuto) em uma temperatura de 23 °C e 50 % de umidade relativa do ar. As figuras 32 e 33 demonstram os corpos de prova de CCA e sílica com epóxi para o teste de tração

Figura 32 - Corpos de prova com CCA



Figura 33- Corpos de prova com Sílica Natural



3.2.14.2 Ensaio de Flexão

A resistência à flexão é a propriedade de um material resistir a forças aplicadas longitudinalmente e perpendicularmente ao seu eixo. O material é submetido à deflexão até ocorrer à ruptura das fibras externas.

Módulo de flexão é a relação entre a tensão máxima das fibras e a deformação máxima, dentro do limite elástico do diagrama de tensão pela deformação obtida em um teste de flexão. (CANEVAROLO JUNIOR, 2002).

A utilização do teste de flexão é realizada em materiais frágeis, devido à presença de defeitos superficiais. De fato como as amostras apresentam uma espessura irregular e provavelmente apresenta bolhas de ar devido ao processo de mistura entre os componentes no que pode causar trincas no posicionamento de uma amostra nas garras da máquina de tração. Provoca-se uma flexão ao se aplicar um carregamento em três pontos, causando uma tensão trativa que surge no ponto central e inferior da amostra. A fratura terá início nesse local. A resistência de flexão informa a resistência do material. (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

As figuras 34 e 35 mostram os corpos de prova da CCA e sílica natural com epóxi para o teste de flexão

Figura 34 - Corpos de prova com CCA



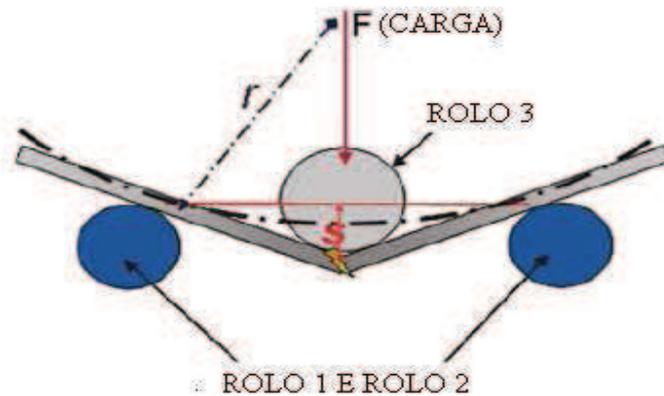
Figura 35 - Corpos de prova com sílica fundida



O ensaio de resistência à flexão foi realizado segundo a norma *ASTM D790-07* na máquina de ensaios com capacidade de 20 N, marca EMIC do laboratório do Centro Tecnológico de Polímeros (CETEPO)-SENAI, em São Leopoldo-RS.

O ensaio de flexão foi realizado com uma velocidade de 2 mm/min (Dois milímetros por minuto) em uma temperatura de 23 ± 2 °C e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa do ar. A figura 36 mostra uma ilustração dos corpos de prova da CCA e sílica natural com epóxi submetidos ao procedimento de flexão.

Figura 36 - Ilustração dos corpos de prova submetidos ao procedimento de flexão



Fonte: Kroeninger (2009, p. 230).

3.2.14.3 Moldagem dos Corpos de Prova com Resina Epóxi para Ensaio Mecânicos

Após a incorporação de CCA na Matriz Polimérica, a mistura foi levada a uma prensa que possui molde metálico para os ensaios de tração e flexão. No molde é adicionado um desmoldante com a finalidade de que amostra não se prenda no mesmo. Coloca-se a mistura no molde e fecha-se com uma tampa na mesma forma do molde e na sequência adiciona-se uma pressão sobre a mistura de duas toneladas. Todo o processo foi realizado na temperatura ambiente. A desmoldagem do compósito é feita após 1 hora, sendo que após a retirada do compósito o mesmo ficou em repouso 24 horas, tempo estimado para alcançar a cura total.

O processo de moldagem descrito, foi estabelecido em função das limitações das condições de estrutura, como equipamentos e formas para moldagem dos corpos de prova para os ensaios mecânicos

O equipamento utilizado para fazer a mistura mecânica e o fechamento dos moldes através da prensa é representado na figura 37.

Figura 37 - Misturador e Prensa



Misturador

Prensa

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios nas quais os corpos de prova foram submetidos de acordo com as etapas metodológicas mencionadas, com a seguinte ordem:

1. Caracterização Química da Matéria prima através da análise quantitativa de fluorescência de Raio-X(FRX);
2. Caracterização física da matéria prima e compósitos, análise granulométrica , perda ao fogo, viscosidade, condutividade elétrica e porosimetria
3. Caracterização estrutural da matéria prima e compósitos através da técnica DRX, MEV e MFA ;
4. Caracterização térmica da matéria prima e compósitos, através (DTG e TG);
5. Ensaio de absorção de água;
6. Caracterização das propriedades mecânicas, Ensaio de tração, flexão.

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A composição química quantitativa dos elementos da CCA e sílica natural foi determinada por fluorescência de Raios- X. É importante ressaltar que esta técnica permite análise de elementos específicos, como os metais e não abrange outros elementos os quais podem estar presentes na composição da amostra como o carbono por exemplo.

A composição química quantitativa na forma de óxidos mais estáveis (padrão do equipamento de análise química) da CCA e sílica natural determinada por fluorescência de Raios- X é apresentado na tabela 5. Padrão de referência.

Tabela 5 - Composição Química Quantitativa da Matéria Prima na forma de óxido

| Composição Química | CCA | Sílica Natural |
|--------------------------------|------------|-----------------------|
| SiO ₂ | 97,196% | 99,186% |
| K ₂ O | 1,985% | 0,013% |
| CaO | 0,638% | 0,023% |
| Na ₂ O | 0,528% | 0,336% |
| Al ₂ O ₃ | 0,246% | 0,257% |
| MgO | 0,190% | 0,064% |
| TiO ₂ | 0,095% | 0,086% |
| P ₂ O ₅ | 0,035% | ND |
| Fe ₂ O ₃ | 0,032% | ND |
| MnO | ND | 0,079% |
| PF** | 8,51% | 10% |

Nota: *ND - Não detectado ** PF - Perda ao fogo

De acordo com as tabela 5 o óxido de maior presença é a sílica tanto para a CCA como a sílica natural. Os outros elementos presentes como P_2O_5 e K_2O , comumente encontrados em CCA são oriundos dos fertilizantes químicos aplicados na plantação de arroz, já o MgO , CaO , Na_2O e Al_2O_3 são provenientes do solo. A composição química da CCA varia de acordo com o solo em que o arroz é plantado. (GAVA, 1999).

Quanto às impurezas, K_2O e Na_2O pode ter efeito químico positivo na matéria prima utilizada para confecção de compósito na aplicação de encapsulamento de semicondutores, desde que estes elementos não ultrapassem o percentual de 5% em massa total dos dois compostos, segundo. (RAO et al., 2004).

A sílica utilizada é composta por quartzo natural micronizado, na qual tem o valor de pureza superior a 99%, sendo o restante composto por outros óxidos de menor concentração.

Como se observa na tabela 5 a composição química da sílica, na forma de óxidos são detectados com percentuais menores na CCA. A sílica natural de acordo com estes resultados em comparação com análise química da CCA possui menores percentuais de sódio e potássio e conseqüentemente diminui a tendência de apresentar efeitos químicos deletérios provocados por estes elementos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA MATÉRIA PRIMA

O processamento de materiais, como polímeros, requer entendimento detalhado das propriedades e os testes de caracterização física fornecem informações para que se possa entender melhor o comportamento destes materiais.

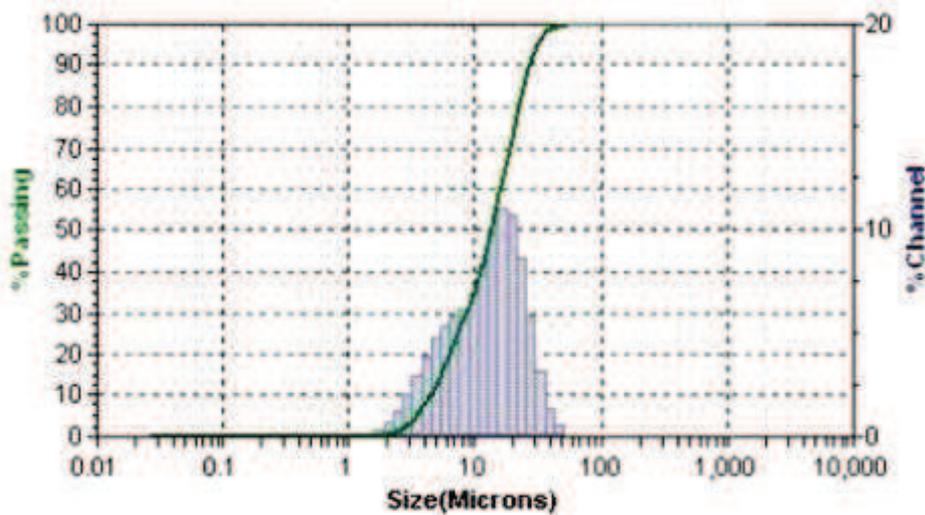
4.2.1 Análise Granulométrica da CCA

Na análise granulométrica da CCA, o diâmetro das partículas variou de $4,42\mu m$ a $26,76\mu m$ conforme demonstrado na tabela 6 e representado na figura 38. A amostra apresenta uma estreita distribuição dos tamanhos das partículas.

Tabela 6 - Configuração Granulométrica da CCA

| Granulometria | % Acumulado |
|-----------------------|--------------------|
| Diâmetro $4,42\mu m$ | 10% das partículas |
| Diâmetro $13,43\mu m$ | 50% das partículas |
| Diâmetro $26,76\mu m$ | 90% das partículas |

Figura 38 - Distribuição granulométrica da CCA



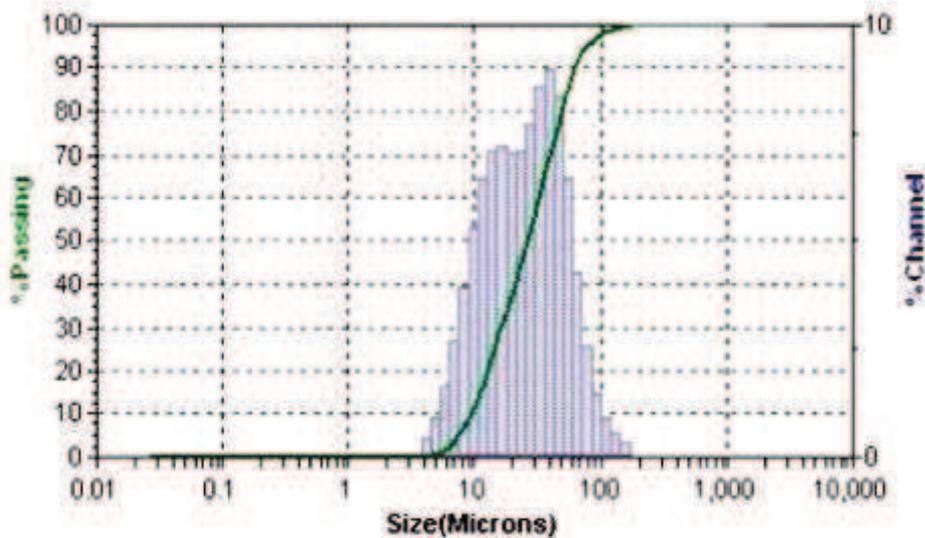
4.2.2 Análise Granulométrica da Sílica natural

Na análise granulométrica da sílica natural, o diâmetro das partículas variou de 9,39 μm a 62,61 μm conforme demonstrado na tabela 7 e representado na figura 39.

Tabela 7 - Configuração Granulométrica da Sílica Natural

| Granulometria | % Acumulado |
|------------------------------|--------------------|
| Diâmetro 9,39 μm | 10% das partículas |
| Diâmetro 26,32 μm | 50% das partículas |
| Diâmetro 62,61 μm | 90% das partículas |

Figura 39 - Distribuição granulométrica da sílica natural



Análise comparativa granulométrica entre CCA e sílica natural são demonstradas na tabela 8.

Tabela 8 - Comparativo granulométrica da CCA e da sílica natural

| SÍLICA | | CCA | |
|---------------------------------|-------------|---------------------------------|-------------|
| Granulometria (μm) | % Acumulado | Granulometria (μm) | % Acumulado |
| 9,39 | 10 | 4,42 | 10 |
| 12,65 | 20 | 6,28 | 20 |
| 16,15 | 30 | 8,45 | 30 |
| 20,61 | 40 | 10,93 | 40 |
| 26,32 | 50 | 13,43 | 50 |
| 32,82 | 60 | 15,91 | 60 |
| 39,95 | 70 | 18,60 | 70 |
| 48,67 | 80 | 21,84 | 80 |
| 62,61 | 90 | 26,76 | 90 |
| 77,89 | 95 | 31,26 | 95 |

Comparando a configuração granulométrica entre a CCA e sílica observa-se que a sílica apresenta uma faixa de variação de granulometria mais ampla em relação à CCA e com maior percentual de passantes. Como a sílica é considerada comercial, decidiu-se utilizar sua granulometria como recebida, enquanto que a CCA foi moída de acordo com o tempo de moagem determinado pela metodologia de Calheiro (2011). Não poderia usar a CCA não moída, em função do tamanho do grão ser maior. Além disso, para utilizar estes materiais como carga em compósito à base de epóxi, a granulometria precisa atender tanto em termos de faixa de distribuição como tamanho de grão para um melhor comportamento em termos, por exemplo, de viscosidade e absorção de água.

4.2.3 Perda ao Fogo

A diferença de percentual de PF de 10% de sílica natural contra 8,51% de CCA está vinculado na composição molecular da sílica natural em que apresenta 10 moléculas de água ($10 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), segundo o fabricante. (RHODIA, 2011). O percentual de perda de massa da CCA está relacionado com materiais voláteis e combustão do carbono.

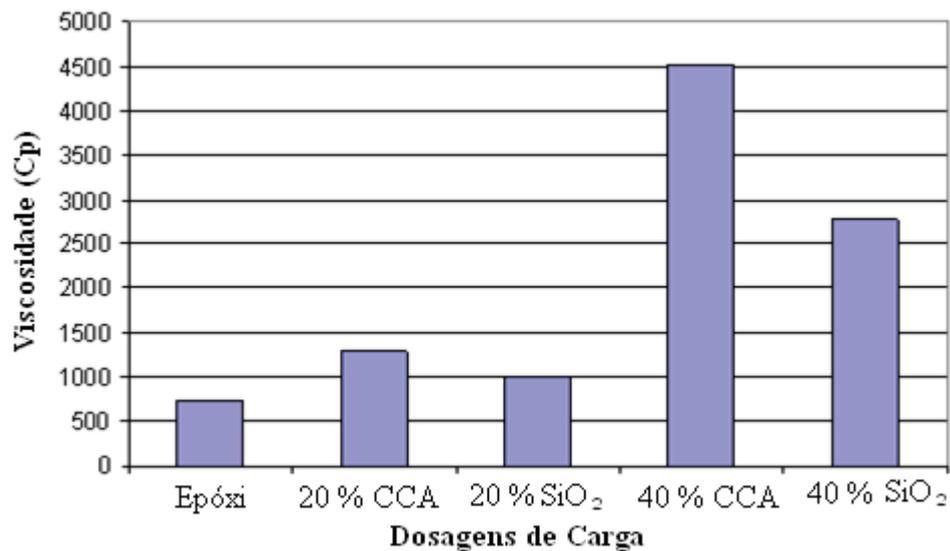
4.2.4 Viscosidade

Os ensaios relativos à viscosidade em diferentes incorporações de dosagens de sílica como de CCA na resina de epóxi, sem que houvesse a reação de cura, mostraram uma tendência de aumento da viscosidade com o aumento da adição das matérias primas. A viscosidade tanto da sílica comercial com da CCA aumentaram de forma gradativa entre os

percentuais de dosagem de 20% a 40%. No entanto, para o percentual de dosagem de 60% da sílica natural e CCA a viscosidade apresentou um crescimento de forma exponencial, em que o composto teve a consistência de pasta, sendo necessário trocar o *spidie* (haste de metal com disco na extremidade, com a função de determinar o torque de rotação) para o número 7, diferente do número do *spidie* utilizado para o Epóxi e as dosagens de 20 e 40% tanto para a sílica comercial como a CCA, na qual o número foi o três. A mudança do *spidie* foi necessária pois com o *spidie* 3 não era possível realizar medição com a dosagem de 60%. Apesar desta troca de *spidie* para a dosagem de 60%, não foi possível comparar o resultado de viscosidade com este teor em relação aos dois teores menores, pois a diferença continuou sendo muito alta.

Fazendo uma comparação ao nível de dosagem entre a CCA e sílica natural, os resultados demonstram que os compósitos contendo CCA apresentam maior viscosidade em todos os níveis de adição. A figura 40 apresenta a viscosidade entre os dois materiais.

Figura 40 - Comparativo entre as viscosidades na aplicação de CCA e sílica natural na resina Epoxi.



Segundo Suwanprateeb e Hatthapanit (2002) a viscosidade é um dos principais parâmetros no encapsulamento de semicondutores. O elevado grau de viscosidade compromete a fluidez do material de incorporação, resultando o não preenchimento dos moldes por completo, deixando assim o sistema desprotegido.

Um dos fatores que explicam a diferença significativa da maior viscosidade da CCA em relação à sílica natural com o mesmo percentual de dosagem está relacionado com a granulometria. Pelos resultados dos ensaios de granulometria realizados nas amostras

constata-se que a CCA possui menor granulometria. Segundo Callister Júnior (2008), existe uma relação da granulometria com a viscosidade. Quanto menor for a granulometria maior será o atrito, conseqüentemente maior será a viscosidade, o que vem de encontro com os resultados obtidos nos ensaios. Os índices de dosagem de 20 e 40% de CCA estão mais próximos ao comportamento da sílica natural. Somente é necessário fazer uma ressalva para o índice de dosagem de 60% em relação ao desempenho de viscosidade na qual é muito superior da sílica natural o que pode comprometer no desempenho no quesito da moldabilidade do encapsulamento, portanto uma melhor investigação é necessária no sentido de adequar a CCA com o índice de 60% para uma aplicação sem comprometimento do encapsulamento. Fica indicado que o menor tamanho de grão e faixa de distribuição da CCA, talvez tenha comprometido a viscosidade, por outro lado se o tempo de moagem da CCA fosse menor a tendência seria de reduzir também a viscosidade na preparação dos compósitos com esta matéria prima.

4.2.5 Condutividade Elétrica - Compósitos

Ao executar os ensaios de condutividade elétrica para os compósitos de sílica natural e CCA para todas as dosagens, verificou-se uma acentuada resistência elétrica nos compósitos na qual o valor medido para esta resistência é na ordem $400.10^3 \Omega$. (Ohms), não permitindo a passagem de corrente elétrica. Portanto os compósitos são isolantes elétricos.

4.2.6 Porosimetria da CCA

As figuras da porosidade dos corpos de prova dos percentuais de 20%,40% e 60% das CCA e sílica natural estão representados nas figuras 41, 42, 43 e 44 respectivamente.

Figura 41 - Distribuição do diâmetro dos poros da CCA

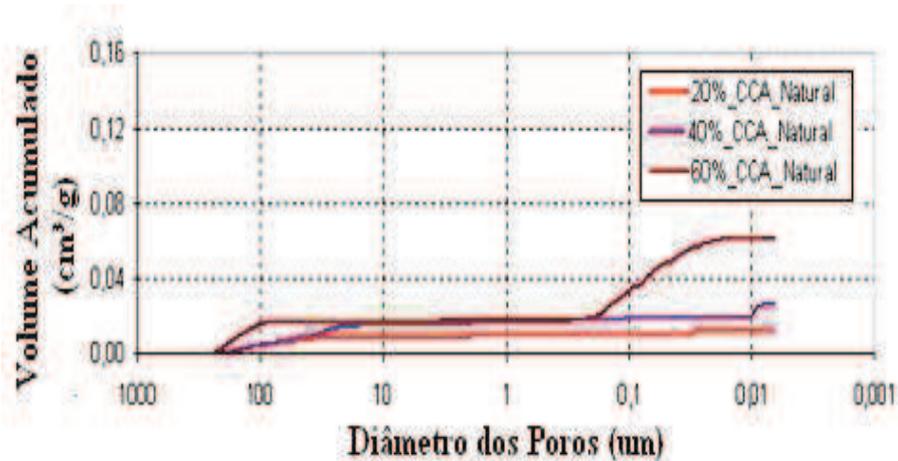
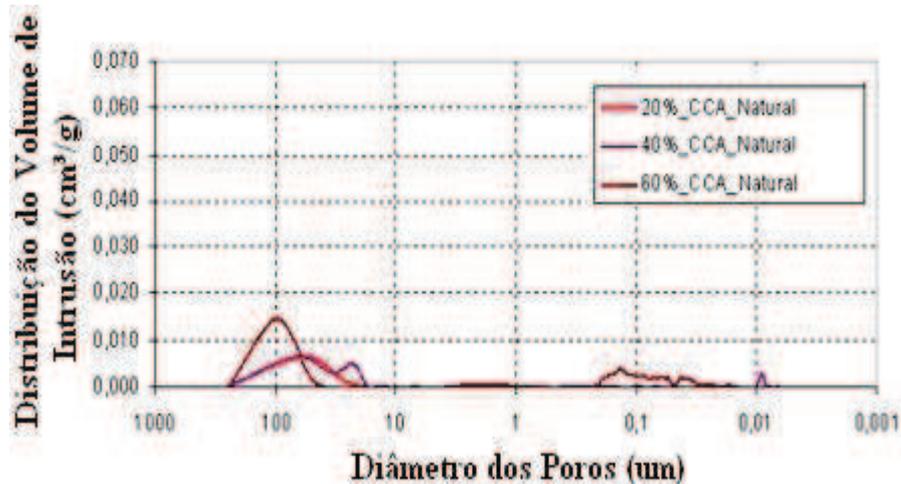


Figura 42 - Distribuição do volume de Intrusão dos corpos de prova com CCA



Os valores gerados pela análise da porosidade dos percentuais da CCA representados através dos gráficos das figuras 41 e 42, evidenciam uma aproximação em relação ao diâmetro dos poros e a distribuição de volume de intrusão entre as amostras de dosagens.

Estes resultados estão vinculados à variação do processo de queima e moagem da CCA, ou seja, quanto maior a temperatura, maior a granulometria maior a tendência à porosidade.

4.2.7 Porosimetria da Sílica Natural

A porosidade dos corpos de prova dos percentuais de dosagem da sílica natural está representada e 44.

Figura 43 - Distribuição do diâmetro dos poros dos corpos de prova com adição de Sílica

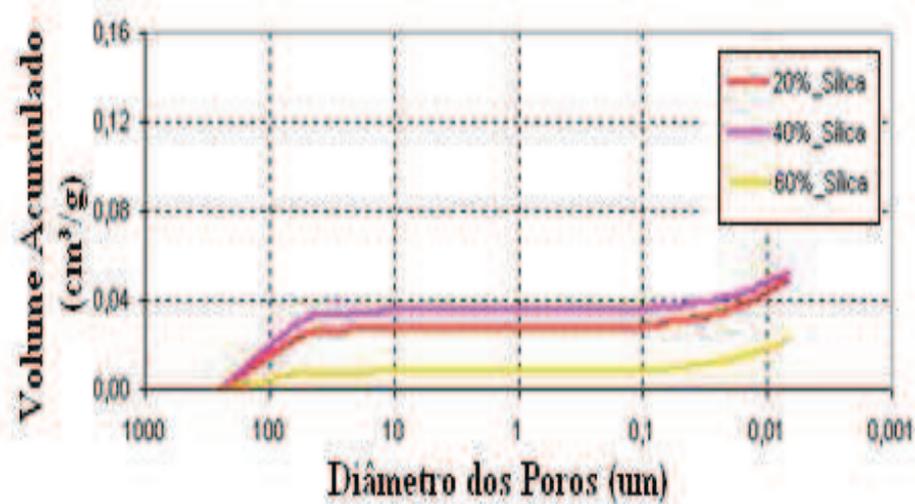
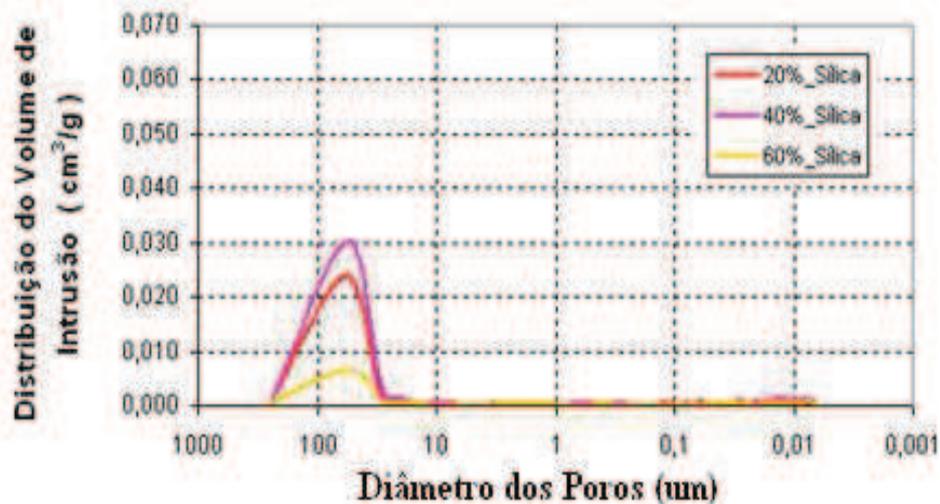


Figura 44 - Distribuição do volume de Intrusão da Sílica



Como se observa na figura 44 os teores de dosagens de 20 e 40% de sílica apresentou pequena variação tanto no volume total de intrusão (entre 0,020 e 0,030 cm^3/g), quanto no diâmetro dos poros numa faixa estreita de 500 a 10 (μm). Diferente do teor de dosagem de 60% de sílica com um volume total de intrusão (entre 0,000 e 0,010 cm^3/g) e com mesma variação de diâmetro das outras dosagens. Isto mostra que os teores de dosagem estão distribuídos em uma estreita faixa em relação ao diâmetro dos poros, porém o teor de dosagem de 60% apresenta uma menor distribuição de volumes, assim quanto maior for à dosagem de carga menor a tendência de vazios.

Em relação ao comportamento da CCA e sílica natural nos ensaios de porosimetria, ficou demonstrado que as duas cargas apresentam resultados similares, tanto na variação do diâmetro como no volume de intrusão. Os resultados referentes às dosagens de 20 e 40% da

CCA e Sílica natural respectivamente apresentam uma pequena variação. A dosagem de carga de 60% tanto para a sílica como a CCA mostraram que no aspecto de volume total de intrusão são menores comparados aos outros teores de dosagem, isto representa um maior refinamento, ou seja, quanto maior a dosagem de carga menor a tendência de vazios, conseqüentemente menor porosidade e absorção de água, parâmetros importantes para materiais utilizados para encapsulamento de semicondutores.

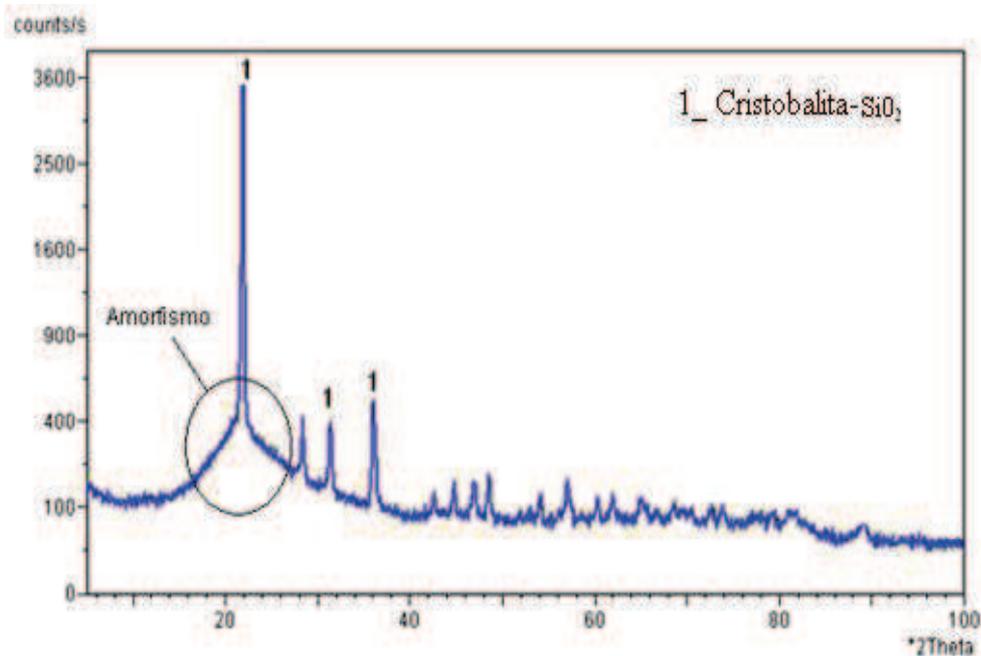
4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A caracterização estrutural desempenha papel importante na determinação da estrutura e das propriedades de um material.

4.3.1 Difração de Raios -X

Os difratogramas de Raios-X obtidos para as amostras CCA e Sílica Natural são apresentados nas figuras 45 e 46, respectivamente.

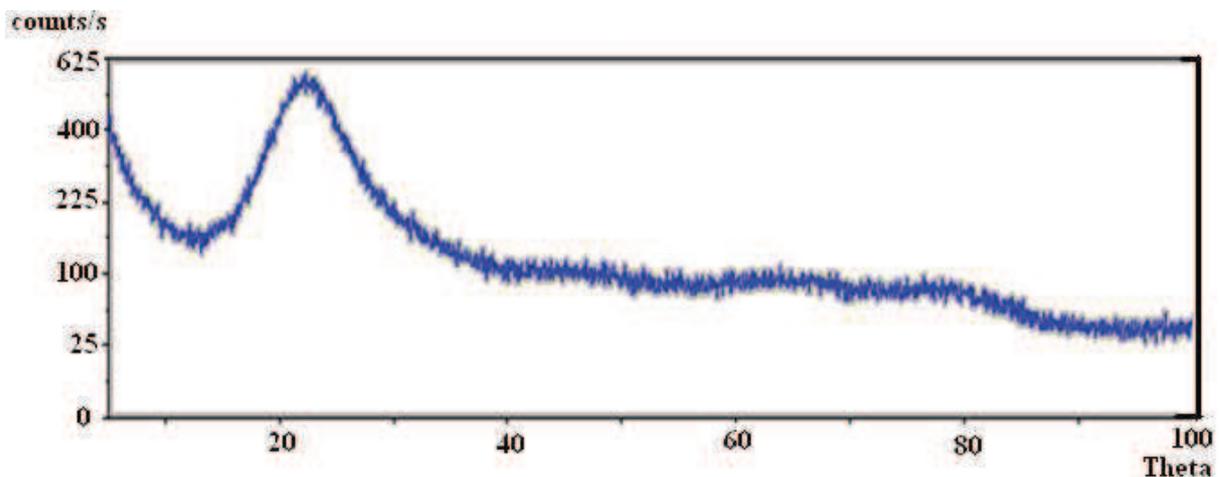
Figura 45 - Difratograma da amostra CCA mostrando a fase Cristobalita SiO_2 (1)



A análise dos difratogramas de Raios-X, mostra picos que representam à fase cristobalita. Esta característica da estrutura parcialmente cristalina dos elementos encontrados na CCA é dependente do processo de queima da casca de arroz na qual vem de encontro com estudos de vários autores (REGO, 2001; FERRO; SILVA; WIEBECK, 2007) que vincula a

formação e o tipo de cristais para uma determina faixa de temperaturas. De acordo com estes autores a presença de uma estrutura cristalina detectada nesta análise de difração de Raios-X indica que esta amostra de CCA sofreu um processo de queima controlada, ou seja, a temperatura de queima ficou na faixa de 800 a 1000 °C como um tempo de duração de aproximadamente 2 horas, mas não adequada para obter uma estrutura 100% amorfa como foi o caso da sílica natural representado na figura 46.

Figura 46 - Difratoograma da amostra Sílica Natural



A figura 46 apresenta uma curva típica de uma sílica amorfa, caracterizado pela falta de nitidez dos picos indicando a ausência de estrutura cristalina ordenada no composto (SiO_2). Provavelmente esta estrutura foi adquirida no processo de industrialização que este material sofreu durante o processo de solidificação. O resfriamento rápido, por exemplo até temperaturas de congelamento, favorece a formação de um sólido não cristalino, uma vez que pouco tempo fica disponível para o processo de ordenação. (CALLISTER JUNIOR, 2002).

A sílica amorfa apresenta propriedades como baixa condutividade térmica e elevada resistência ao choque térmico. (DELLA, V.P, 2001). Para aplicação no encapsulamento de semicondutores a baixa condutividade térmica é um componente não desejável, pois tais semicondutores sofrerão ação do calor e variação brusca de temperatura.

4.3.2 Análise Microscópica

Para assegurar que as associações entre as propriedades e a estrutura sejam compreendidas de forma apropriada, principalmente em se tratando de compósitos, torna-se

necessário examinar os elementos estruturais. Várias técnicas usualmente são empregadas, e uma delas é a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 47 e 48 apresentam uma análise do MEV da estrutura interna do grão para as amostras de CCA e Sílica com a finalidade de observar a morfologia.

Figura 47 - Micrografia CCA (aumento 500 X)

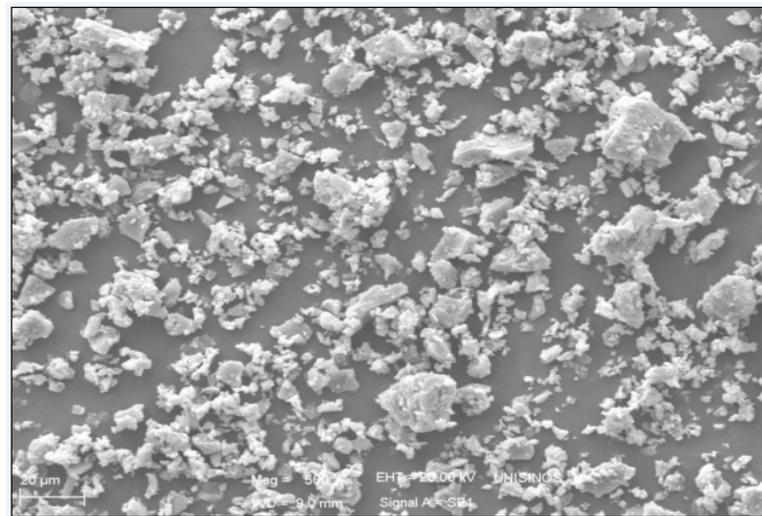


Figura 48 - Micrografia Sílica Natural (aumento 500 X)



A análise de micrografia, dos grãos da CCA e Sílica natural através das figuras 47 e 48 respectivamente, nota-se que possuem formatos diferentes. Os grãos da CCA passaram por

um processo de moagem no que resultou na diminuição das partículas com características de forma irregular e longitudinal.

A sílica natural apresenta uma estrutura heterogênea, sem uma forma determinada.

As Figuras 49, 50, 51 e 52 apresentam uma análise do MEV da estrutura interna para as amostras de compósito com o percentual estabelecido de dosagem de 40 e 60 % da CCA e Sílica natural, respectivamente, com a finalidade de observar a incorporação.

Figura 49 - Micrografia CCA 60% (aumento 500 X)

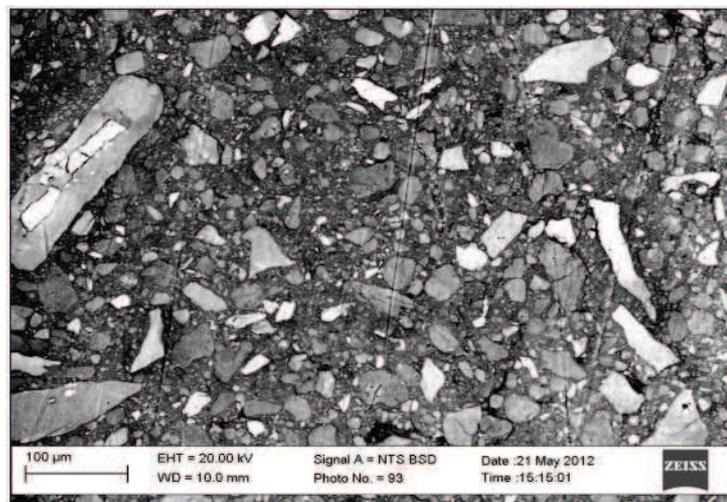


Figura 50 - Micrografia Sílica 60% (aumento 500 X)

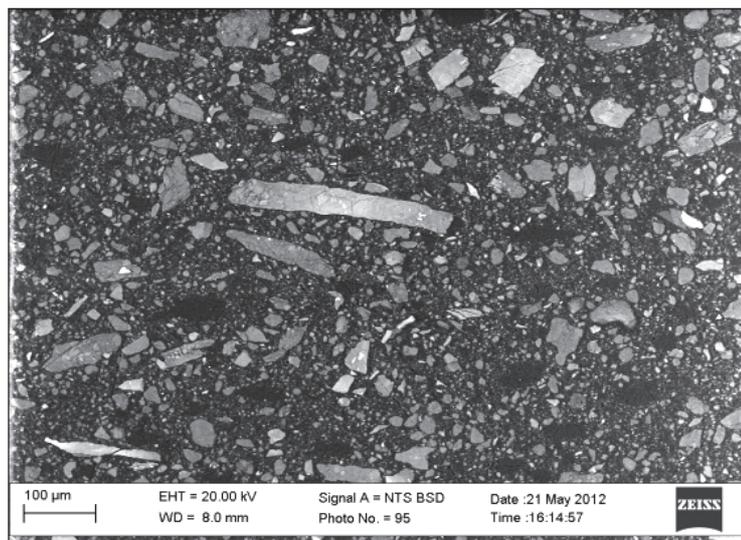


Figura 51 - Micrografia CCA 40% (aumento 1000 X)

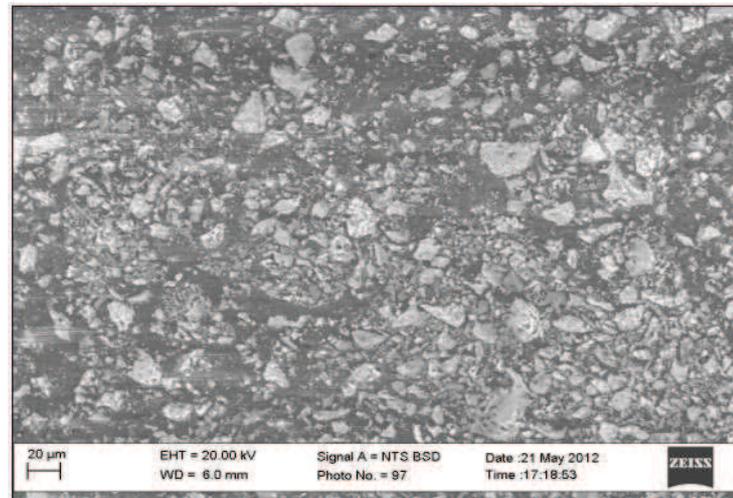
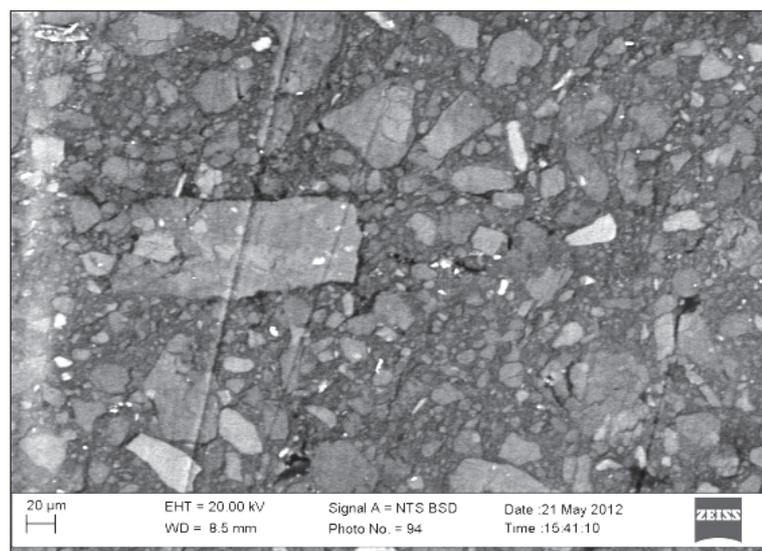
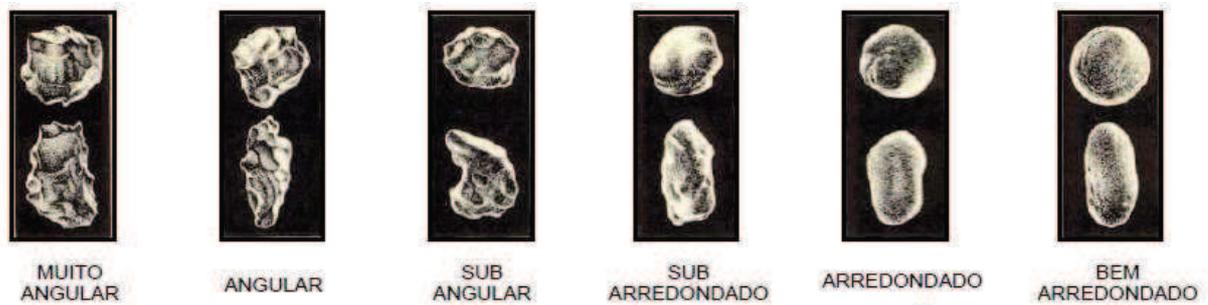


Figura 52 - Micrografia Sílica Natural 40% (aumento 1000 X)



Conforme indicado nas figuras 49,50, 51 e 52, ficaram evidenciados que as partículas de sílica apresentam estrutura mais angular que as de CCA de acordo com os parâmetros estabelecidos por Powers (1953 apud GASPAR, R.C et al., 2007) mostrados na figura 53.

Figura 53 - Morfologia de partículas sedimentares.

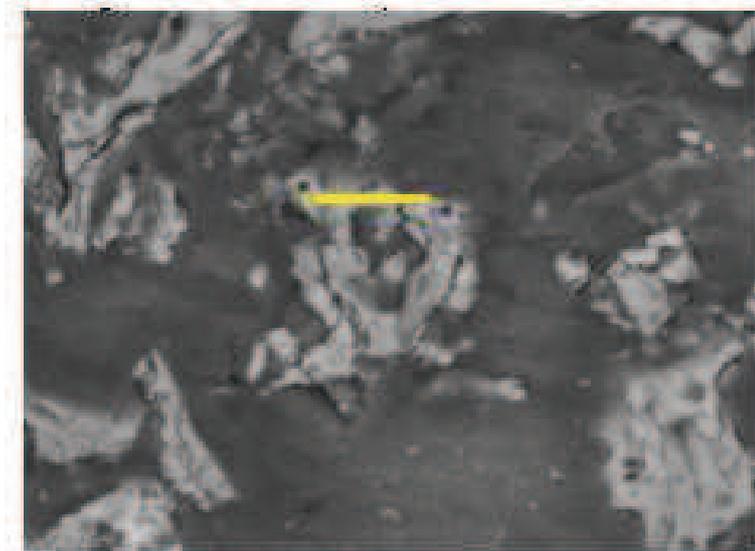


Fonte: Powers (1953 apud GASPAR, R.C et al., 2007)

4.3.2.2 Espectrometria por dispersão de Energia (EDS) dos compósitos

A figura 54 apresenta uma análise de EDS da estrutura interna para as amostras com adição de 20% de CCA no compósito, com a finalidade de observar o percentual de massa existente de elementos químicos e a porosidade da CCA. Esta análise no caso de 20% de CCA foi realizada na região interna da sílica evidenciado pelo traço amarelo.

Figura 54 - Spectrum (20% CCA)



A tabela 9 demonstra análise química comparativa dos percentuais de adição 20, 40 e 60 % de CCA via EDS

Tabela 9 - Análise química indicativa de 20, 40 e 60 % de CCA via EDS (MEV)

| Elemento | % (massa) 20 % CCA | % (massa) 40 % CCA | % (massa) 60 % CCA |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Carbono | 50,890 | 55,224 | 37.262 |
| Oxigênio | 33,841 | 28,754 | 29.741 |
| Sódio | ND | ND | 0.103 |
| Magnésio | 0,055 | 0,034 | 0.058 |
| Alumínio | ND | ND | 0.133 |
| Silício | 14,412 | 15,624 | 28.364 |
| Enxofre | 0.069 | ND | 0.167 |
| Cloro | 0,302 | 0,111 | 0.456 |
| Potássio | 0,327 | 0,205 | 1.483 |
| Cálcio | 0.105 | 0,048 | 0.372 |
| Manganês | ND | ND | 0.193 |
| Ferro | ND | ND | 1.670 |
| Total | 100 | 100 | 100 |

ND = Não Detectado

Realizado na micrografia da CCA de 20% demonstrado na figura 54, nota-se a presença significativa da Sílica, o que é de se esperar pelas análises da fluorescência de Raios-X, mas também nota-se a presença de outro elemento na qual não foram detectados na fluorescência. Este elemento é o cloro (Cl) que apresenta um percentual significativo em todos os índices de dosagem conforme a tabela 9.

A presença do elemento químico Cl, foi detectada através da análise do spectrum em todos os compósitos tanto para CCA como para a sílica natural. Pode-se concluir que esta presença é oriunda da resina epóxi, que confirmam os estudos de (RAO et al., 2004).que relata que o processo de fabricação de epóxi envolve 12 etapas e na qual é comum a presença do cloreto de sódio no processo.

4.3.2.3 Microscopia de Força Atômica dos Compósitos

As figuras 55, e 56 apresentam uma análise de MFA da estrutura interna para as amostras para adição de 20% de CCA e Sílica na matriz polimérica, com a finalidade de observar a distribuição interna e a porosidade da CCA e a Sílica em relação à matriz de Epóxi.

Figura 55 - Micrografia CCA 20%

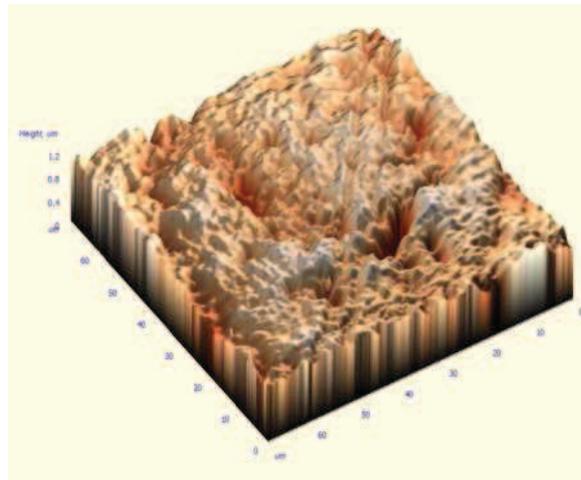
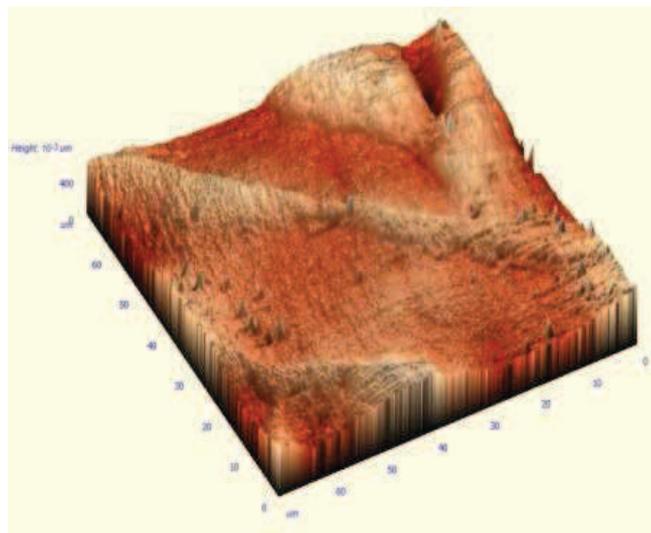


Figura 56 - Micrografia Sílica 20%



As imagens geradas nas duas superfícies das estruturas, mostram uma superfície esbranquiçada distribuída uniformemente no compósito. A superfície esbranquiçada representa a sílica tanto na CCA como na sílica natural. Esta configuração também se repete para os outros índices de dosagem, que confirma que os corpos de prova confeccionados através da mistura mecânica, apresentam uma homogeneização entre os elementos que compõem o compósito, na qual é especialmente crítica, no processo de incorporação segundo Rabello (2000).

Analisando as imagens da superfície da CCA na figura 55 observa-se uma estrutura irregular com maior porosidade comparado com a sílica natural na figura 56 que por sua vez apresenta uma estrutura compacta e com pouca irregularidade.

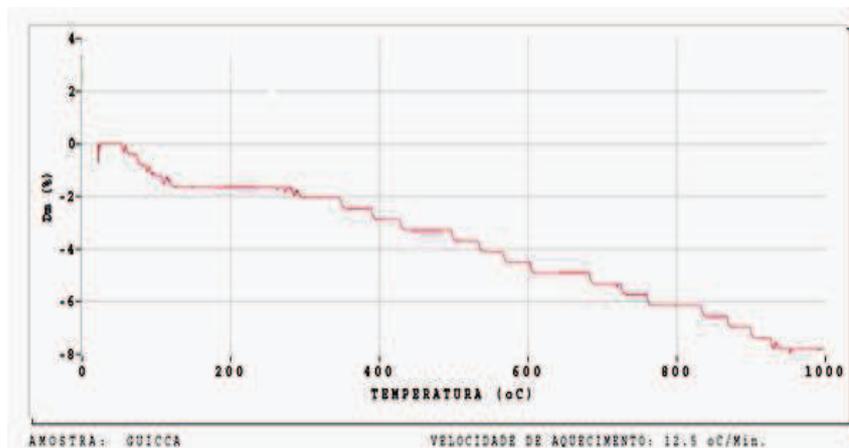
4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Caracterização térmica foi realizada para determinação das propriedades físicas de um material através de programa de aumento de temperatura em função do tempo

4.4.1 Caracterização Térmica da Matéria prima da CCA e Sílica Natural

A figura 57 representa a análise termogravimétrica (TG) da CCA.

Figura 57 - Análise termogravimétrica da CCA



A figura 58 representa a análise termogravimétrica (TG) da sílica natural

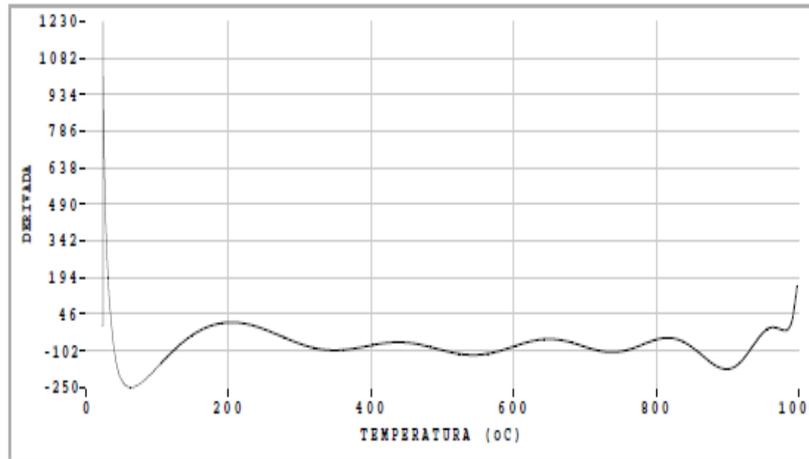
Figura 58 - Análise termogravimétrica da sílica natural



No caso das termogravimétricas as amostras apresentaram o início da perda de massa na temperatura de 200⁰C, resultante da água adsorvida. Tanto para sílica natural como CCA, a partir da temperatura de 200⁰C não se observam picos endotérmicos, a não ser perda de água

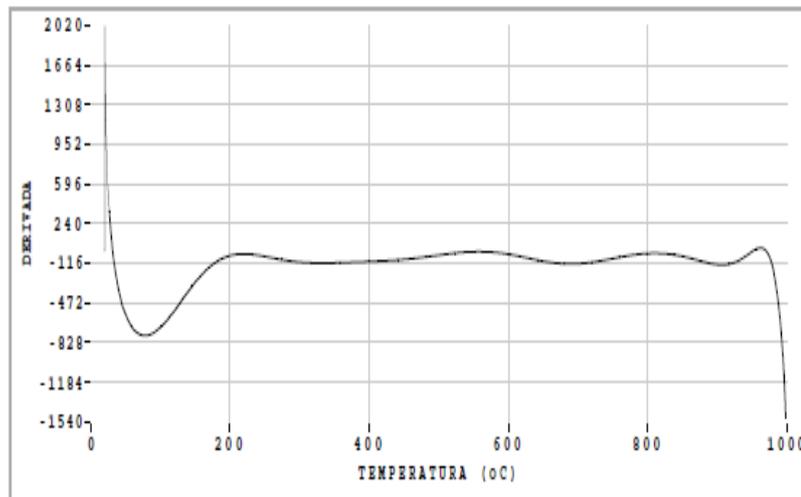
para sílica e perda de massa da CCA devido a materiais voláteis e combustão do carbono segundo Cechella et al. (2009). A figura 59 representa a análise térmica diferencial da CCA.

Figura 59 - Análise térmica diferencial da CCA



A figura 60 representa a análise térmica diferencial da Sílica Natural

Figura 60 - Análise térmica diferencial da Sílica Natural



Porém, no caso da análise térmica diferencial, não é possível ter uma avaliação conclusiva acima de 200 °C as mudanças de inflexão da curvas não são bem definidas para certificar mudanças de fase ou volatilização como coloca Pouey, (2006) que indica a volatilização de carbono da cinza. Como as perdas de massa da cinza estudada são bem menores que o trabalho realizado por Pouey, (2006) pode ser uma hipótese para a indefinição dos picos, ao mesmo tempo o equipamento utilizado para esta pesquisa é de menor resolução.

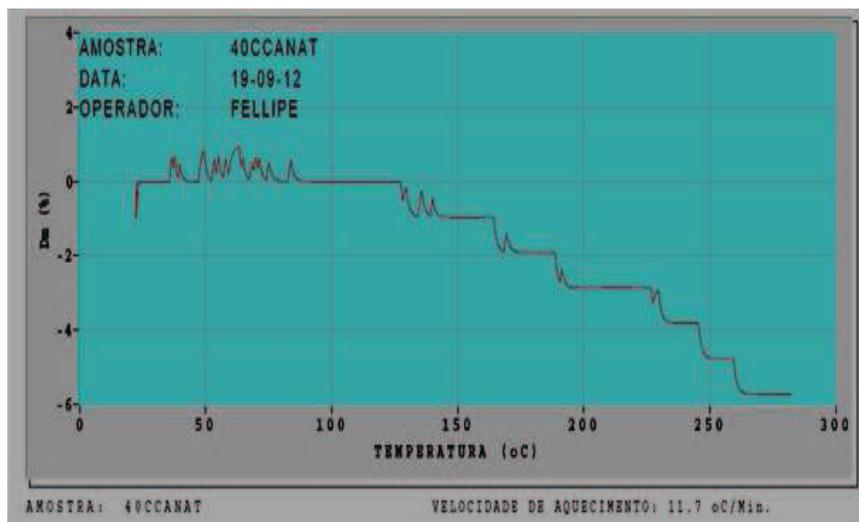
Fazendo uma comparação da perda de massa da CCA em relação à Sílica natural, até a temperatura de 250⁰C observa-se que a sílica natural teve um maior percentual de perda com um total de 8%, contra 2% da CCA. Esta tendência pode ser explicada pelo fato que a sílica natural apresenta uma maior quantidade de água na estrutura, de acordo com o fabricante, já que a perda de massa ocorreu à temperatura menor que 200⁰C.

4.4.2 Caracterização Térmica do compósito de 40% de dosagem de CCA

Foram exemplificados utilizando amostras de compósito contendo 40% de CCA e Sílica natural para configurar o comportamento dos compósitos frente aos ensaios de análise térmica.

A figura 61 representa a análise térmica diferencial do compósito com 40% de CCA.

Figura 61 - Análise termogravimétrica do compósito com 40% de CCA

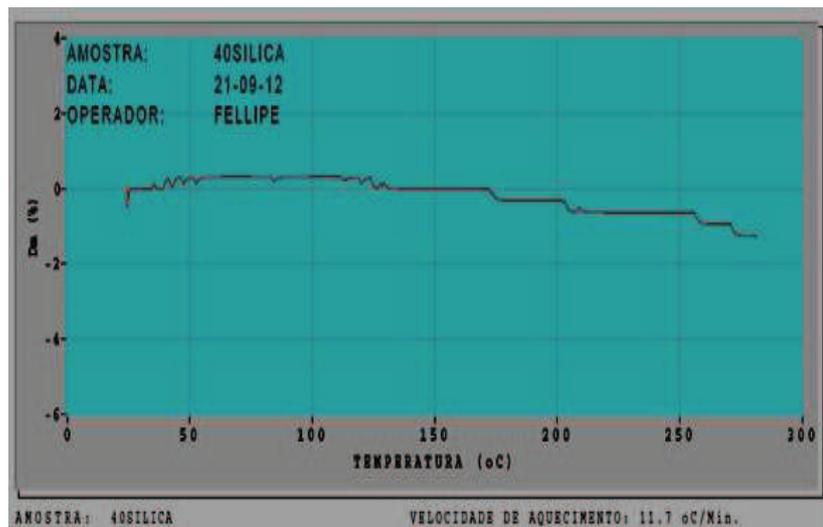


No gráfico da figura 61 do compósito com 40 % da CCA mostra que se mantém termicamente estável em torno de 125⁰ C, quando começa a degradação em uma única etapa que vai até 300⁰ C com uma perda de massa total de 6%.

4.4.3 Caracterização Térmica do compósito de 40% de dosagem da Sílica Natural

A figura 62 representa a análise térmica diferencial da sílica natural.

Figura 62 - Análise termogravimétrica do compósito contendo compósito 40 % sílica natural.



No gráfico da figura 62 do compósito da sílica apresenta a perda da massa de maneira uniforme com um pequeno decréscimo a partir da temperatura de 150 °C, caracterizado pela pouca variação da linha ao decorrer do acréscimo de temperatura. A perda de massa total neste ensaio foi menor que 2 %.

Realizando uma comparação da perda de massa dos compósitos de CCA em relação à sílica natural, com o mesmo índice de dosagem através dos gráficos das figuras 61 e 62 observa-se que a CCA apresentou maior percentual de perda, com uma diferença significativa entre os dois materiais. Provavelmente este comportamento de perda de massa dos compósitos está relacionado à interação química entre a estrutura molecular do epóxi com a CCA e sílica natural. Conforme mencionado pelo fabricante da sílica natural, a composição molecular apresenta 10 moléculas de água ($10 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) e o epóxi que a cura é realizada por meio de grupos hidroxilas (OH) se ligam facilmente às moléculas de água, por ligações de hidrogênio, segundo Cunha; Costa e Rezende,(2006). Assim pode-se correlacionar interação química dos compósitos com as moléculas de água presentes. Desta forma a interação química da sílica natural e o epóxi serão maiores, promovendo estabilidade estrutural, resultando uma menor perda de massa em relação à CCA, pois a mesma tem um menor percentual de água evidenciado no ensaio de análise termogravimétrica.

Esta análise térmica realizada entre a CCA e a sílica natural como matéria prima e como compósitos são necessárias para prever o comportamento destes elementos no processo de moldagem para encapsulamento de semicondutores. O EMC no processo de moldagem por transferência seja ele pelo método convencional ou por Multi-Alimentadores segundo (KOMORI, SAKAMOTO 2009), a temperatura fica na faixa de 170 °C a 180 °C, e com as

informações obtidas na análise térmica da sílica e CCA, pode-se determinar a quantidade de material necessária para preencher as cavidades dos moldes no processo de fabricação.

Outro fator importante é a suscetibilidade da matriz epoxídica, em relação à temperatura onde é necessário estabelecer as principais características térmicas a fim de determinar a faixa de temperatura que possa ser utilizada para uma determinada aplicação sem que haja uma eventual queda nas propriedades finais da resina.

Pode-se concluir que o compósito de CCA demonstrou potencial de aplicação para encapsulamento de semicondutores até a temperatura de operação de 250⁰C, valor que está acima do recomendado para encapsulamento de semicondutores segundo Komori e Sakamoto (2009).

4.5 ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS COMPÓSITOS DO EPÓXI, CCA E SÍLICA NATURAL

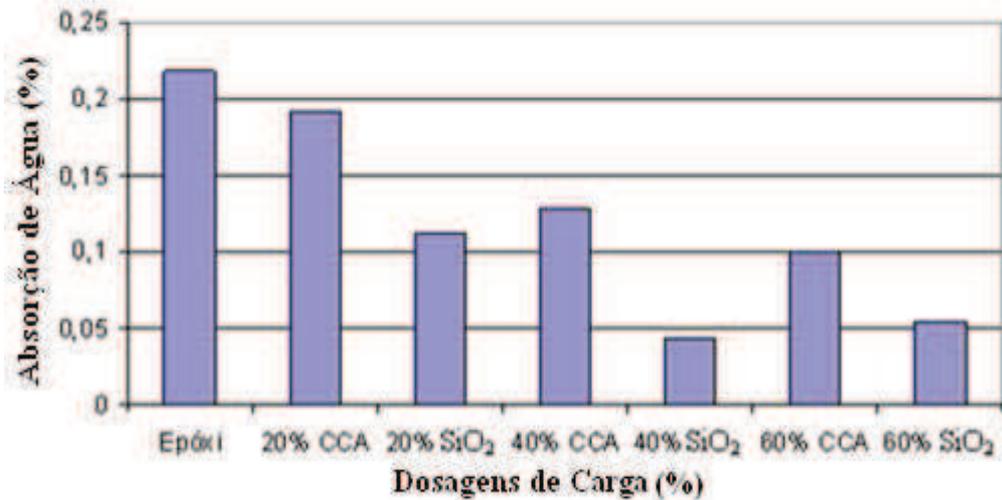
Os resultados dos ensaios para avaliar a absorção de água dos compósitos em função do percentual de CCA, Sílica Natural com 20%, 40% e 60% e epóxi puro são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de absorção de água

| Ganho de massa na Formulação (%) | CCA | | | Sílica Natural | | | Epóxi |
|---|------------|-------|-------|-----------------------|--------|-------|--------------|
| | 20% | 40% | 60% | 20% | 40% | 60% | |
| | 0,397 | 0,065 | 0,074 | 0,133 | 0,067 | 0,062 | 0,058 |
| | 0,351 | 0,106 | 0,217 | 0,039 | 0,011 | 0,038 | 0,159 |
| | 0,079 | 0,513 | 0,063 | 0,226 | 0,079 | 0,077 | 0,353 |
| | 0,079 | 0,071 | 0,043 | 0,066 | 0,056 | 0,054 | 0,239 |
| | 0,235 | 0,065 | 0,095 | 0,093 | 0,022 | 0,038 | 0,235 |
| | 0,199 | 0,142 | 0,086 | 0,111 | 0,0226 | 0,054 | 0,117 |
| | 0,117 | 0,065 | 0,085 | 0,026 | 0,043 | 0,054 | 0,239 |
| | 0,159 | 0,142 | 0,174 | 0,193 | 0,012 | 0,056 | 0,351 |
| Média | 0.191 | 0,127 | 0,104 | 0,154 | 0.039 | 0,054 | 0,218 |
| Desvio Padrão | 0,128 | 0,151 | 0,059 | 0,070 | 0,026 | 0,182 | 0,104 |

Conforme as médias dos dados analisados entre a CCA, sílica natural e Epóxi, estas indicam uma tendência de apresentar valores entre um teor de absorção de água na faixa de 0,10 e 0,25% como mostra o gráfico da figura 63.

Figura 63 - Comparativo de absorção entre a CCA e a Sílica e Epóxi



A figura 63 compara absorção de água em relação os diferentes graus de dosagens da CCA e sílica natural e Epóxi e estabelece uma tendência de absorção.

A capacidade de absorver a água está relacionada com fatores, químicos, estrutural e granulometria (matéria prima), porosidade (compósito) e o processo de confecção dos compósitos (SOBRINHO, 2005). No caso deste trabalho, o fenômeno químico em relação ao desempenho de absorção de água dos compósitos em função do percentual de CCA, sílica natural não interferem nos ensaios. Embora a literatura vincule absorção de água com compósitos que usam como matéria prima epóxi, na qual apresentam na sua estrutura grupos de oxigênio (O) e hidroxilas (OH) que se ligam facilmente às moléculas de água, por ligações de hidrogênio na absorção não representam um diferencial, pois o processo de confecção dos compósitos tanto para a CCA como a sílica natural foi o mesmo, portanto a mesma capacidade de absorver água através da resina epóxi é a mesma para ambos.

No processo de confecção um dos fatores determinantes é a homogeneidade da mistura que irá interagir para formar o produto final. Esta propriedade está relacionada com a geometria de reforço, a geometria dos constituintes. Segundo Vilarim (2003) uma superfície rugosa, característica esta que está presentes tanto na CCA como na sílica e evidenciado na análise do MEV, no item 4.3.2.1 pagina 91 a 94 proporciona um ancoramento entre as partículas e a resina, aumentado à superfície específica e assim permitindo que a resina venha se depositar justamente nas regiões de vazios, diminuindo a probabilidade da ocorrência de micro vazios nos quais poderiam se alojar moléculas de água.

Outro fator que interfere na absorção está relacionado com a estrutura dos materiais. Após ter sido realizada a caracterização estrutural das amostras com auxílio da técnica DRX,

no item 4.3.1 (pagina 89) mostrou-se que a CCA, apesar de apresentar halo de amorfismo entre os graus 15 a 25, apresenta picos cristalinos identificados como cristobalita ao contrário da sílica natural, caracterizada pela presença de um halo de amorfismo na faixa 15 e 25 graus, e sem a presença de picos cristalinos. Esta propriedade da CCA apresentar uma estrutura parcialmente cristalina poderia contribuir para, uma menor tendência de absorver água, por apresentar uma estrutura mais compacta. (COUTINHO et al., 2003).

Porém não foi determinado neste trabalho o grau de amorfismo das matérias primas para contribuir nesta hipótese, o que deve ser realizado em trabalhos futuros.

Comparando os resultados a sílica natural, em todos os índices de dosagem mostra menor tendência de absorção de água em relação à CCA. Esta diferença é justificada pela variação de granulometria, demonstrado nos gráficos das figuras 38 e 39 da pagina 82 a 83 pelas duas matérias primas. Através do gráfico da distribuição da granulometria da sílica constata-se uma faixa ampla de distribuição dos tamanhos das partículas, e esta característica favorece o preenchimento de espaços vazios entre as partículas na qual é confirmado nos ensaios de porosidade demonstrado nos gráficos das figuras 42 o teor de dosagem de 60% para sílica natural apresenta uma distribuição do volume de intrusão menor do que a CCA para este mesmo índice de dosagem. Os efeitos da distribuição de granulometria também são confirmados por Komori e Sakamoto (2009).

Quando se observa as figuras 55 e 56 na análise de MFA tem-se uma visão mais clara do que vem a ser o tamanho de uma partícula e a irregularidade da superfície da CCA com 20% de dosagem em comparação com a sílica com o mesmo teor de dosagem. Tratando-se de percentuais de absorção de água para utilização de encapsulamento de semicondutores, se conclui que os valores determinados para as dosagens de carga tanto para a CCA e a Sílica estão dentro dos limites estabelecidos por (RAO et al., 2004), onde o autor configura estes valores na tabela 3.

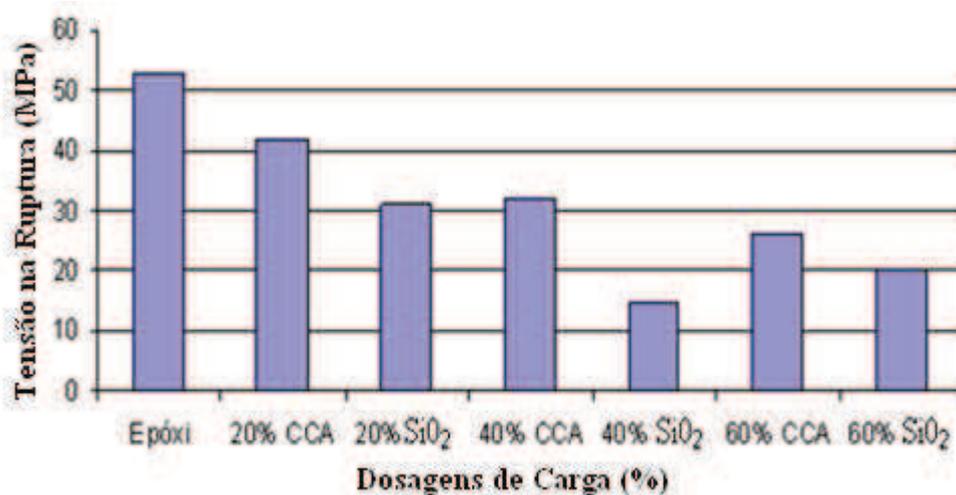
4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

As propriedades mecânicas de resistência à tração e flexão foram avaliadas para determinar o comportamento dos corpos de prova com objetivo de realizar uma comparação com os valores estabelecidos pelas normas para compósitos de matriz polimérica para produtos de engenharia, por exemplo, na aplicação de encapsulamento de semicondutores, *epóxi molding compound (EMC)*. No apêndice A encontram-se os resultados destes ensaios e uma análise individual dos resultados obtidos.

4.6.1 Comparativo entre Epóxi puro, CCA e Sílica Natural em relação os ensaios de Tração

Conforme as médias dos dados analisados entre epóxi, CCA e a sílica natural, indicam uma tendência de apresentar valores mais altos de tensão máxima, quando os teores de dosagem, se apresentam com percentuais de 20 e 40% de CCA como mostra o gráfico da figura 64.

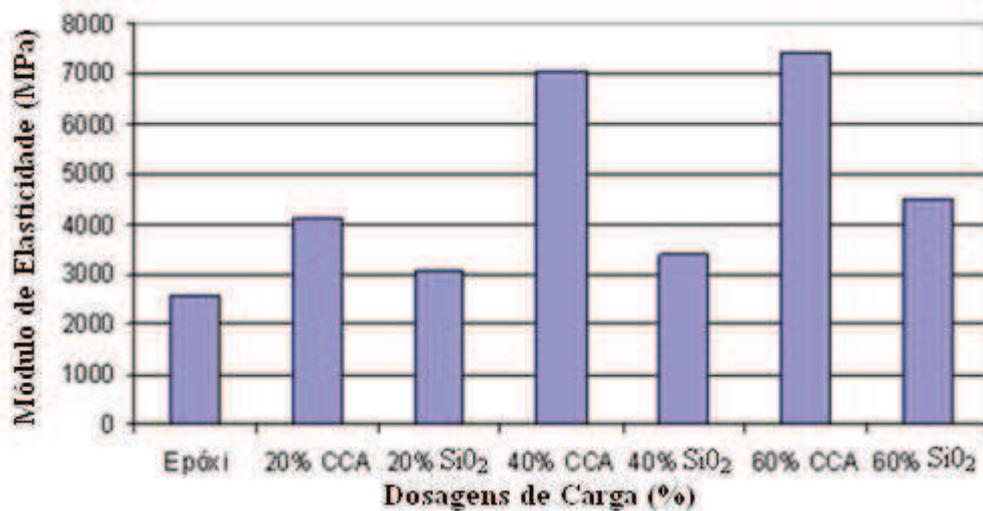
Figura 64 - Análise comparativo de Resistência a Tração



Conforme o gráfico da figura 64 as amostras com dosagens de 40 e 60% de CCA submetidas à tração, apresentam um comportamento frágil por apresentar módulo de elasticidade elevada, na qual indica uma menor ductilidade uma vez a que a ductilidade está relacionada com deformação plástica até a ruptura, dimensionada pelo módulo de elasticidade segundo. (CALLISTER JUNIOR, 2008).

O gráfico da figura 65 evidencia uma análise comparativa do módulo de elasticidade entre os índices de dosagem do epóxi, CCA e sílica natural.

Figura 65 - Análise Comparativo do Módulo de Elasticidade



De fato, um componente rígido, feito de um material com módulo de elasticidade elevado, terá menos alterações dimensionais com a tensão aplicada. (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Segundo Grison, Hoinack e Mello (1984) o caráter ácido da sílica tem um efeito retardante na reação de cura da resina se nenhuma substância que possa corrigir o pH for adicionada. Este fato tem implicações diretas sobre a utilização das resinas no caso de aplicações onde exige uma grande massa de resinas e a dissipação do calor torna-se um problema. Portanto é necessário um controle na quantidade de sílica adicionada em peças moldadas a fim de evitar deformações.

No gráfico da figura 65 observa-se o aumento do módulo de elasticidade para todos os teores de dosagem com o acréscimo da carga. Os percentuais de dosagens da carga com a CCA, apresentaram maior módulo de elasticidade em relação à sílica natural, conferindo portanto maior rigidez aos corpos de prova contendo CCA. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que a CCA tem menor percentual de sílica em relação à sílica natural, resultando menor acidez e interferindo nas propriedades mecânicas.

O ensaio de tração para os teores de dosagens demonstra que a tensão de ruptura atinge o valor mais alto quando o corpo de prova é o Epóxi puro e decresce à medida que se acrescenta carga mineral, porém considerado que uma propriedade mecânica importante é a rigidez do material, os resultados mostram um crescimento do módulo tanto para o compósito da CCA como da sílica natural. É importante ainda pontuar que o acréscimo da carga reduz significativamente a porosidade e absorção de água resultando melhor estabilidade dimensional pós moldagem.

Os resultados obtidos na análise de resistência a tração neste estudo vem de encontro com os resultados dos ensaios de tração realizados por Suwanprateeb e Hatthapanit (2002), ou seja, quanto maior a adição de percentual de carga menor será a resistência à ruptura.

4.6.2 Ensaios de Resistência a Flexão

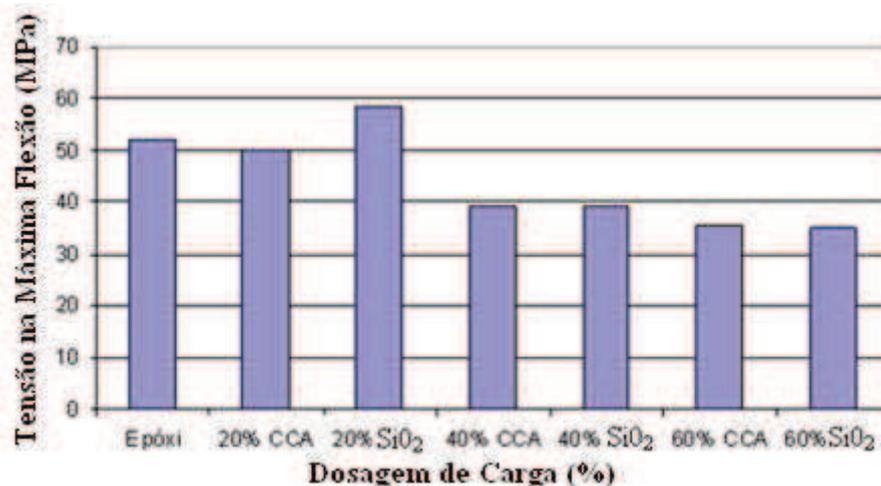
Tem o mesmo propósito dos ensaios de tração, realizar comparações dos resultados obtidos em relação aos percentuais de dosagem nos corpos de prova, tanto naqueles conteúdos CCA e sílica na formação do compósito e estabelecer o desempenho dos mesmos.

A determinação desta propriedade mecânica relata o comportamento do compósito em relação ao enchimento da carga, o qual está relacionado com a viscosidade, moldabilidade e molhabilidade. O aumento da adição das cargas conduz à diminuição da resistência a flexão, no entanto este aumento de carga resulta em aumento da viscosidade, deterioração da moldabilidade e molhabilidade do compósito, propriedade estas que estão relacionados entre si no processo de encapsulamento de semicondutores. (KOMORI; SAKAMOTO, 2009).

4.6.2.1 Comparativo entre Epóxi, CCA e Sílica Natural em relação os ensaios de flexão

Conforme as médias dos dados analisados entre epóxi, CCA e a sílica natural, indicam uma tendência de apresentar valores mais altos de tensão máxima na flexão, quando os teores de dosagem, apresentam-se com percentuais de 20 % tanto para CCA como para a Sílica mostra o gráfico da figura 66.

Figura 66 - Comparativo de flexão entre a CCA, Sílica e Epóxi



Observa-se que os resultados obtidos nos ensaios de flexão, indicam uma maior resistência dos materiais em relação aos testes de tração. Em geral, as intensidades das tensões compressivas capaz de fraturar os materiais frágeis são bem superiores à intensidade das tensões tratativas. (ASKELAND; PHULÉ, 2008). Os valores obtidos tanto na tração como na flexão indicam que os teores de dosagem que possuem maiores resistência do material, estão na faixa de 20 %, porém como o ensaio a flexão é indicado para materiais frágeis, os valores dos testes de flexão são mais confiáveis.

Conforme os resultados obtidos nos ensaios das propriedades mecânicas, observa-se que Sílica natural e a CCA apresentam desempenhos semelhantes, comparados com os mesmos índices de dosagem. No entanto para alguns índices de dosagem da sílica natural para a CCA foram observadas diferenças significativas no que tange ao módulo de elasticidade. Esta explicação está relacionada com a porosidade e cristalinidade das amostras. Em relação à cristalinidade das amostras a diferença está na estrutura amorfa da matéria prima da sílica natural em relação à CCA que apresenta uma cristalinidade parcial, demonstrados no exame de DRX. Segundo Coutinho et al. (2003) a cristalinidade tem influência direta sobre as propriedades mecânicas. Os materiais cristalinos são geralmente mais duros do que um material amorfo feito do mesmo material, pois existe maior compactação das cadeias na estrutura cristalina. Isto pode indicar porque a matéria prima de CCA tem a tendência de apresentar maior módulo de elasticidade comparado com a sílica natural, portanto CCA tendem a ser mais duros e frágeis, com menor tenacidade e ductilidade.

Em relação à porosidade este fator está relacionado à origem da matéria prima na forma de pó. A compactação ou conformação dessas partículas, conforme técnicas de elaboração dos compósitos existirão poros, espaços vazios entre elas, e mesmo aplicando-se pressão na conformação dos compósitos, alguma porosidade irá permanecer. Esta porosidade terá influências negativas tanto para as propriedades elásticas como sobre a resistência dos materiais. Segundo Rao et al. (2004). o módulo de elasticidade é afetado negativamente sobre a resistência a flexão em que os poros reduzem a área através da qual a carga é aplicada, aumentando as concentrações das tensões.

Observa-se que as amostras da CCA apresentam baixa distribuição de volume de intrusão com todos os índices de dosagem, o que caracteriza baixa porosidade conseqüentemente maior módulo de elasticidade em comparação a sílica natural que apresentou maior grau de variação porosidade para os índices de 20 e 40%. O fato de a CCA apresentar alta viscosidade está relacionado com granulometria existentes na CCA.

Tanto como a CCA e sílica natural apresentaram propriedades como alta dureza, baixa ductilidade, com os índices de dosagem de 40 e 60%.

O autor RAO et al. (2004). estabelecem valores para ensaios das propriedades mecânicas para materiais utilizados para encapsulamento de semicondutores. O autor através da tabela 3 mostra além de outros quesitos que os valores da resistência à tração são de 45 Mpa e o módulo de elasticidade para este ensaio é de 2400 Mpa. Traçando um comparativo dos resultados encontrados nos ensaios de resistência a tração da CCA e sílica natural e módulo de elasticidade evidenciados nos gráficos das figuras 64 e 65 realizado nesta pesquisa com os valores estabelecidos pelo autor RAO et al. (2004) observa-se que as resistências à tração da CCA e sílica natural estão abaixo dos valores estabelecidos por RAO, principalmente nos índices de maior dosagem de carga. No entanto os valores de módulo de elasticidade demonstrado no gráfico da figura 65 estão bem acima estabelecidos por RAO et al. (2004), tanto para CCA como para a sílica natural. Isto mostra o desequilíbrio entre as propriedades mecânicas.

Vale lembrar que os resultados obtidos dos ensaios de resistência e módulo de elasticidade do epóxi, CCA e sílica natural estão relacionados na confecção dos corpos de prova na qual foi realizado de maneira artesanal diante da estrutura dos laboratórios da universidade. Portanto os valores encontrados na pesquisa não são um referencial para fazer um comparativo com os valores da literatura, apenas servem para fazer um comparativo entre os mesmos elementos da pesquisa.

5 CONCLUSÃO

O trabalho procurou comparar o desempenho de compósito de epóxi contendo CCA com a sílica natural. Este desempenho foi avaliado mediante as caracterizações química, física, térmica e mecânica demonstrada ao longo do trabalho.

Em relação à caracterização química, os óxidos encontrados na análise na CCA e sílica natural, demonstram ser similares em maioria dos componentes, o que não compromete o desempenho da CCA em relação à sílica natural para o encapsulamento de semicondutores.

A caracterização física determinou parâmetros importantes, sobre as características da CCA e sílica natural a qual explica, a maior parte do desempenho dos mesmos principalmente nos ensaios para determinação das propriedades mecânicas. A granulometria e a viscosidade foram os itens que apresentaram diferenças significativas quando comparado entre a CCA e a sílica natural.

A caracterização estrutural evidenciou a diferença de estruturas entre a CCA e a sílica natural em que a CCA apresenta estrutura cristalina ao contrário da sílica natural que é amorfa. Esta diferença implica no desempenho na absorção de água entre os dois materiais. No que tange a microscopia as análises demonstraram similaridade na morfologia entre a CCA e a sílica natural, no entanto na MFA revela que a sílica natural apresenta uma estrutura bem mais compacta em relação à CCA.

A análise térmica demonstrou o desempenho da CCA e sílica natural frente ao comportamento na perda de massa no aquecimento. A CCA e a sílica natural tiveram comportamentos opostos. Quando no estado de grãos a sílica perdeu mais massa em relação à CCA, já como compósito a sílica teve menor perda de massa em virtude da interação química proporcionada pela água presente na sua estrutura.

O comportamento da CCA sílica natural frente aos ensaios de absorção de água é o resultado das características químicas e físicas mencionadas na conclusão. A análise confirma que a sílica natural absorve menos água que a CCA, este fato está diretamente relacionado principalmente na granulometria a forma estrutural e porosidade entre os dois materiais.

As propriedades mecânicas demonstraram que o desempenho da CCA tanto na tração com na flexão foram superiores a sílica natural praticamente em todos os índices de dosagem.

Após análise dos resultados obtidos em todos os ensaios, demonstram propriedades semelhantes da CCA com a sílica natural, principalmente nos teores de dosagem de 40 e 60%.

Portanto a pesquisa mostrou resultados promissores para a possibilidade da utilização da CCA como matéria prima para compósitos de engenharia, por exemplo, no encapsulamento de semicondutores.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar teor de carbono na CCA, e sua influência nas propriedades do compósito.
2. Realizar análise da morfologia de fratura dos corpos de prova dos compósitos, resultante dos ensaios de tração e flexão, com o propósito de determinar os fatores que podem ter contribuído para o desempenho dos mesmos.
3. Determinar dureza e coeficiente de expansão térmica.
4. Em relação à confecção dos compósitos para os ensaios de tração e flexão, a principal dificuldade foi reproduzir o número de corpos de prova com as mesmas dimensões determinadas pelas normas. De fato, os ensaios das propriedades mecânicas dos materiais têm grande importância, pois estabelece a correlação entre as propriedades e o desempenho de um material. Desta forma propõe-se que os procedimentos utilizados para realizar os ensaios das propriedades mecânicas sejam os mais próximo possíveis do processo de encapsulamento de semicondutores, para que haja uma reprodução de resultados que reproduzem a realidade.
5. Outra sugestão é realizar encapsulamento dos semicondutores com compósitos confeccionados no laboratório e através dos ensaios químicos, físicos, térmicos e mecânicos determinarem o desempenho dos mesmos.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, J. A. C. **O plástico na prática**. 2. ed. Porto Alegre: Sagra Luzzatto, 1999.

ALMEIDA, C. N. **Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi DGEBA/Etilenodiamina modificado com nanoplataformas de silsesquioxano substituídas com grupos ésteres**. 2005. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais)-Pós-Graduação em Engenharia, UEP, Ilha Solteira, 2005.

ALMEIDA, V. A. F. **Ações do governo federal da área de semicondutores**. São Paulo, 2011. Disponível em: <<http://www.tec.abinee.org.br/2011/arquivos/s201.pdf>>. Acesso em: 4 mar. 2012.

AL-QURESHI, H. A. **Introdução aos materiais plásticos reforçados**. Florianópolis: Editora UFSC, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D 638 - 10**. West Conshohocken, PA, 2010. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D638.htm>>. Acesso em: 25 maio 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D257 - 07**. West Conshohocken, PA, 2007. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D257.htm>>. Acesso em: 25 maio 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D570 - 10**. West Conshohocken, PA, 2010. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D570.htm>>. Acesso em: 25 maio 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D790 - 07**. West Conshohocken, PA, 2007. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D790.htm>>. Acesso em: 25 maio 2012.

ARMESTO, L. et al. Combustion behavior of rice husk in a bubbling fluidised bed. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 23, p. 171-179, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953402000466>>. Acesso em: 26 jul. 2012.

ASHBEE, K. H. G. **Fundamentals principles of fiber reinforced composites**. 2nd ed. Lancaster, PA: Technomic Publishing Company, 1993.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage, 2008.

ASM. Metals Handbook. Volume 21. **Composites**, American Society of Metals, International Handbook Committee, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA - ABIQUIM. **“Plastivida”**: o ciclo de vida dos plásticos. São Paulo, 2004. <<http://www.abiquim.org.br/plastivida>>. Acesso em: 16 mar. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos**: NBR 12653. Rio de Janeiro, 1992.

BERNARDES FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. **Estudo de polímeros por microscopia de força atômica**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2003. (Série Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 53).

BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. 3rd ed. New York: Wiley-Interscience, 1984.

CALHEIRO, D. **Influência do uso de aditivos na moagem de cinzas de casca de arroz para sua adequação como co-produto**. 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS, São Leopoldo, RS, 2011.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: ArtLíber, 2002.

CENTRO TECNOLÓGICO DE POLÍMEROS SENAI - CETEPO. Disponível em: <<http://www.cetepo.rs.senai.br/>>. Acesso em: 10 jun. 2011.

CHAKRAVERTY, A. ; KALEEMULLAH, S. **A simple method for production of pure rice hull ash**. Fayetteville AR 72701, USA: University of Arkansas, 2 Sept. 1999.

CHANCHANI, R. 3D integration technologies: an overview. In: LU, D.; WONG, C. P. (Ed.). **Materials for advanced packaging**. New York: Springer, 2009. p. 1-50.

COSTA, M. L.; REZENDE M. C.; PARDINI, L. C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 2, p. 37-44, 1999.

COUTINHO, Fernanda M. B.; MELLO, Ivana L.; SANTA MARIA, Luiz C. de. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p.1-13, 2003.

CUNHA, J. A. P.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. Influência de diferentes condições higrótérmicas na resistência à tração de compósitos de fibra de carbono/epóxi modificado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 16, n. 3, p. 193-201, 2006.

DELLA, V. P. **Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir da cinza de casca de arroz**. 2001. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2001.

DETPHAN, S; CHINDAPRASIRT. P. Preparation of fly ash and rice husk ash geopolymer. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 16, n. 6, p. 720, Dec. 2009,

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry ultrastructure reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FERRO, W. P. **Utilização da cinza de casca de arroz como carga em matriz de poliamida 6.6 submetida à radiação Ionizante.** 2009. 85 f. Tese (Doutorado em Ciências) Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, SP, 2009.

FOLETTTO, L. F. et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 1055-1060, 2005.

GASPAR, R.C et al. **Caracterização de areia de fundição via tratamento de regeneração termo-mecânico.** Trabalho apresentado no 63^o Congresso Anual da ABM 2008, São Paulo.

GAVA, G. P. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para avaliação de atividade pozolânica.** 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). UFSC, Florianópolis, SC, 1999.

GOODMAN, B.; WALTER, D. Opportunities for energy from municipal waste technology. **Energy Sources**, New York, v. 13, n. 2, p. 179-188, 1991.

GRISON, E. C; HOINACK, E; MELLO, J. A. B. **Curso de tecnologia da borracha.** Porto Alegre: Associação Brasileira de Química, 1984.

GUO, Y.; QI, J.; YANG, S. Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk based active carbon. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 78, p. 132-137, 2002.

HOFFMANN, R. et al. Aproveitamento de cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA, 9., 2002, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2002.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola:** outubro 2012. Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/Ispa/Ispa_200810_11.shtm>. Acesso em: 10 Dez. 2012.

KIELING, A. G. **Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material.** 2009. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS, São Leopoldo, RS, 2009.

KOMORI, S., SAKAMOTO, Y. **Development trend of epoxy molding compound for encapsulating semiconductor chips.** Information and Telecommunication Materials Laboratories (ITML), Electronic Device Materials Research Laboratory 1, Sumitomo Bakelite Co., Ltd., 20-7, Kiyohara Industrial Park Utsunomiya-city Tochigi prefecture, 321-3231 Japan, 2009.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T.J. Studies on the formations of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 21, n. 1, p. 99-104, 2001.

KROENINGER, W. **Materials for Advanced Packaging**, Dipl. Phys. Univ., IFAG OP FEP T UPD 5 Infineon Technologies AG, P.O. Box 10 09 44, D-93009 Regensburg, Germany, Springer Science+Business Media, LLC 2009

LEITE, E. A. **Avaliação dos riscos ocupacionais provocados pela resina epóxi aos trabalhadores do Setor de Mármore e granitos de Cachoeiro de Itapemirim-ES**. 2007. 102 f. Monografia (Especialização em Pécia Médica)-Faculdade de Medicina, UGF, Vitória, ES, 2007.

LUYI, S.; KECHENG, G. **Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Application**, Ind. Eng. Chem. Res. 2001.

MACHADO, M. M. et al. Estudo da viabilidade da substituição do talco por cinza da casca de arroz como carga em Polipropileno. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., Campina Grande. **Anais** Campina Grande, 2007.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

MARSHALL, W. E.; WADSWORTH, J. I. **Rice science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1994.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials: engineering and science**. London: Chapman & Hall, 1994.

MAYER, F. D.; CASTELLANELLI, C. A.; HOFFMANN, R. Geração de energia através da casca de arroz: uma análise ambiental. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DA PRODUÇÃO – ENEGEP, 27. 2007, Foz do Iguaçu. **Anais eletrônicos ...** Rio de Janeiro: ABEPRO, 2007. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP2007_TR650480_0007.pdf>. Acesso em: 10 set. 2011.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Pini, 1994.

MEIR, D.; FAIX, O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials: a review. **Bioresource Technology**, Barking, UK, v. 68, n. 1, p. 71-77, 1999, Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852498000868>>. Acesso em: 10 jul. 2012.

MELLO, Ivana L. et al. Influência das características estruturais sobre a processabilidade do polibutadieno alto cis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, n^o 4, p. 253-241, 2004.

MERDAS, I. et al. Factores governing water absorption by composite matrices. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 487-492, 2002.

MONTEIRO, S. N. et al. Propriedades mecânicas e termomecânicas de compósitos com partículas de diamante dispersas em matriz epoxídica modificada na razão resina/endurecedor. **Jornal Matéria**, v. 11, n. 4, p. 385-394, 2006.

MORAES, B. S. **Tratamento de efluentes líquidos**. Novo Hamburgo: Fundação Escola Técnica Liberato Saldanha Vieira da Cunha, 2000.

MORAES, C. A. M. et al. **Manual ambiental**. Porto Alegre: Instituto Gaúcho de Estudos Automotivos - IGEA, 2010.

PIRES, E. N. **Efeito do tratamento de superfície em fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi**. 2009. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e

Engenharia de Materiais) -- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2009. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/10313/266454.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 15 mar. 2012.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. 2006. 320 f. Tese (Doutorado em Engenharia) -- Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2006.

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

RAO, Y. et al. Novel polymer–ceramic nanocomposite based on high dielectric constant epoxy formula for embedded capacitor application. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 83, p. 1084–1090, 2002. Disponível em: <<http://www.epoxyandepoxyflooring.com/frebdow/105-Novel-Formula-for-E.pdf>>. Acesso em: 17 abr. 2012.

REGO, J. H. S. **Viabilidade técnica da utilização da cinza de casca de arroz produzida sem controle da temperatura como adição mineral ao cimento**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -- Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, 2001.

RETO, M. A. S. Setor exige soluções para reduzir custos. **Plástico Moderno**, São Paulo, n. 349, p. 10-11, mar. 2003.

RHODIA - GRUPO SOLVAY. **Catálogo Rhodia engineering plastics**. 2012

RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análise térmicas**. Florianópolis: UFSC, [2002]. Apostila do curso de Graduação em Engenharia de Materiais da UFSC.

ROMÃO, B. M. V. et al. Aplicação de FT-MIR e FT-NIR ao estudo de reação de cura de sistemas epoxídicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 14, n. 3, p. 142-149, 2004.

ROSA, D. S.; PÂNTANO FILHO, R. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. São Paulo: Editora Universitária São Francisco: Moara, 2003.

SANTOS, E. A. **Avaliação mecânica e microestrutura de compósitos de matriz de poliéster com adição de cargas minerais e resíduos industriais**. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2007. Disponível em: <<ftp://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/bdtd/EyllissonAS.pdf>>. Acesso em: 18 jun. 2012.

SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE ENERGIA, 4., 2002, Rio de Janeiro. **Soluções para a energia no Brasil**. [S.l.: s.n.], 2002. v. 3, p. 1138-1143.

SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL - SENAI. Centro Tecnológico de Polímeros - CETEPO. **Metrologia e ensaios básicos da indústria da borracha**. São Leopoldo, 2003.

SILAEX. **Epóxi**. São Paulo, [2011]. Disponível em: <<http://www.silaex.com.br/produtos.htm>>. Acesso em: 11 jun. 2011. Informação postada no hiperlink Produtos: Resinas epóxi formulados.

SILAEX. **Silicone**. São Paulo, [2011]. Disponível em: <<http://www.silaex.com.br/silicones.htm#Resinas>>. Acesso em: 11 jun. 2011. Informação postada no hiperlink Produtos: Resinas.

SILVA, M. G. da. Cimentos portland com adições minerais. In: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2007.

SILVA, R. V. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003. 156 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) -- Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2003. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-29082003-105440/publico/teseRosanaVilarimdaSilva.pdf>>. Acesso em: 07 mar. 2012.

SINO, M. A. Novidades ampliam a oferta de aditivos. **Plástico Moderno**, São Paulo, n. 349, p. 24, mar. 2003.

SOBRINHO, L. L. **Desenvolvimento de matriz polimérica para material compósito visando o reforço de dutos de aço**. 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)-Pós-Graduação de Engenharia, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

SUN, L.; GONG, K. Silicon-based materials from rice husks and their applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 40, n. 25, p. 5861-5877, 2001. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ie010284b>>. Acesso em: 10 maio 2012.

SUWANPRATEEB, J.; HATTHAPANIT, K. Rice-husk-ash-based silica as a filler for embedding composite in electronic devices. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 86, n. 12, p. 3013-3020, Dec. 2002. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.11291/pdf>>. Acesso em: 23 set. 2012.

TAKEDA, S.; MASUKO, T. Die attach adhesives and films. **Materials for Advanced Packaging**. Research and Development Division, Hitachi Chemical Co., Ltd., 48 Wadai, Tsukuba, Ibaraki, 300-4247, Japan, 2009.

TASHIMA, M. M. **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland**. Tese (Doutorado), UNESP, São Paulo, 2006.

WANG, H.; ZHANG, Y.; ZHU, L.; DU, Z.; ZHANG, B. Curing behaviors and kinetics of epoxy resins with a series of biphenyl curing agents having different methylene units. **Thermochimica Acta**, v. 521, p. 18-25, 2011.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia**. São Paulo: Artliber, 2005.

WYPYCH, George. **Handbook of fillers**. 2nd ed. Toronto: Chemtec Publishing, 1999.

Apêndice A - Dados dos ensaios de tração para os corpos de prova com Epóxi puro

Tabela 11 - Epóxi Puro

| Corpo de prova | Espessura (mm) | Módulo de Elasticidade MPa | Tensão de Ruptura, MPa |
|----------------|----------------|----------------------------|------------------------|
| 1 | 3,32 | 2745 | 49 |
| 2 | 3,21 | 2457 | 48 |
| 3 | 2,82 | 2493 | 63 |
| | Média | 2565 | 53 |
| | Desvio Padrão | 156,9 | 8,4 |

De acordo com os valores obtidos na tabela, observa-se que o valor da tração de ruptura do epóxi puro, tem o maior valor em comparação aos outros índices de dosagem realizado neste estudo, ou seja, quando se acrescenta carga na matriz de epóxi diminui a tensão de ruptura, resultado esperado pois aumenta a rigidez do material devido ao aumento do módulo de elasticidade, com a conseqüente redução de sua ductilidade.

Apêndice B - Dados dos ensaios de tração para os corpos de prova com 20% de CCA confeccionados conforme o desenho da fig. 29 (a)

Tabela 12 - Epóxi com 20% de CCA

| Corpo de prova | Espessura (mm) | Módulo de Elasticidade MPa | Tensão de Ruptura, MPa |
|----------------|----------------|----------------------------|------------------------|
| 1 | 3,16 | 4297 | 42 |
| 2 | 2,80 | 3958 | 44 |
| 3 | 3,07 | 4125 | 39 |
| | Média | 4127 | 42 |
| | Desvio Padrão | 169,5 | 2,5 |

De acordo com os valores obtidos na tabela, observa-se uma regularidade, na tensão máxima, dimensionado pelos baixos valores do desvio padrão.

Apêndice C - Dados dos ensaios de tração para os corpos de prova com 40% de CCA

Tabela 13 - Epóxi com 40% de CCA

| Corpo de prova | Espessura (mm) | Módulo de Elasticidade MPa | Tensão de Ruptura, MPa |
|----------------|----------------|-------------------------------|---------------------------|
| 1 | 3,10 | 6457 | 37 |
| 2 | 3,32 | 5259 | 29 |
| 3 | 3,35 | 5488 | 29 |
| | Média | 7068 | 32 |
| | Desvio Padrão | 2180 | 4,6 |

A característica destes corpos de prova contendo 40% de CCA foi diferença de 10% em relação aos 20% de CCA no que tange à tração média. Estes valores, evidenciam que a tendência da tração média é de diminuir com o aumento do percentual de dosagem.

Apêndice D - Dados dos ensaios de tração para os corpos de prova com 60% de CCA.

Tabela 14 - Epóxi com 60% de CCA

| Corpo de prova | Espessura (mm) | Módulo de Elasticidade MPa | Tensão de Ruptura, MPa |
|----------------|----------------|----------------------------|------------------------|
| 1 | 4,31 | 9063 | 27 |
| 2 | 3,55 | 6667 | 26 |
| 3 | 3,54 | 6672 | 25 |
| | Média | 7467 | 26 |
| | Desvio Padrão | 1382 | 1 |

De acordo com o resultado do ensaio de tração para os índices de dosagem de 60%, vem confirmar a tendência de resistência a tração diminuir com o aumento do índice de dosagem.

Apêndice E - Dados dos ensaios de tração para os corpos de prova com Epóxi com 20% de Sílica Natural

Tabela 15 - Epóxi com 20% de Sílica Natural

| Corpo de prova | Espessura (mm) | Módulo de Elasticidade MPa | Tensão de Ruptura, MPa |
|----------------|----------------|----------------------------|------------------------|
| 1 | 3,32 | 3021 | 29 |
| 2 | 3,17 | 3105 | 32 |
| 3 | 3,32 | 3070 | 31 |
| | Média | 3065 | 31 |
| | Desvio Padrão | 42,2 | 1,5 |

De acordo com os valores obtidos na tabela, observa-se que o valor da tração de ruptura do epóxi com 20% de sílica tem o comportamento similar ao teor de dosagem de 40% de CCA.

Apêndice F - Dados dos ensaios de tração para os corpos de prova com Epóxi com 40% de Sílica Natural

Tabela 16 - Epóxi com 40% de Sílica Natural

| Corpo de prova | Espessura (mm) | Módulo de Elasticidade MPa | Tensão de Ruptura, MPa |
|----------------|----------------|----------------------------|------------------------|
| 1 | 2,85 | 2251 | 15 |
| 2 | 2,95 | 2753 | 15 |
| 3 | 3,72 | 5171 | 15 |
| | Média | 3392 | 15 |
| | Desvio Padrão | 1561 | 0 |

Os resultados da dosagem de 40% demonstrado na tabela se apresentam de maneira uniforme, caracterizando pelo desvio padrão estabelecido no ensaio.

Os resultados obtidos demonstram uma redução pela metade da tensão em relação a dosagem de 20% de CCA.

Apêndice G - Dados dos ensaios de tração para os corpos de prova com Epóxi com 60% de Sílica Natural.

Tabela 17 - Epóxi com 60% de Sílica Natural

| Corpo de prova | Espessura (mm) | Módulo de Elasticidade MPa | Tensão de Ruptura, MPa |
|----------------|----------------|-------------------------------|---------------------------|
| 1 | 3,57 | 4227 | 23 |
| 2 | 3,43 | 4158 | 19 |
| 3 | 3,45 | 5149 | 18 |
| | Média | 4511 | 20 |
| | Desvio Padrão | 553,3 | 2,6 |

Uma característica destes corpos de prova contendo 60% de sílica natural foi a semelhança dos resultados em relação aos 40% de sílica no que tange à tensão de ruptura. Estes valores mostram que a tensão ruptura teve pouca alteração em relação aos 40%. Desta forma os resultados indicam uma tendência dos compósitos de não modificarem as suas propriedades mecânicas para estes índices de dosagem.

Apêndice H - Dados dos ensaios de flexão para os corpos de prova com Epóxi puro confeccionados conforme o desenho da fig. 29 (b)

Tabela 18 - Resultados Epóxi Puro

| Corpo de prova | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------------|--------------|-------|----------------------|-------|-------|
| Espessura (mm) | 3,67 | 5,58 | 5,53 | 4,14 | 3,48 |
| Largura (mm) | 13,59 | 13,61 | 13,79 | 13,68 | 13,94 |
| Resultado de Ensaio | | | | | |
| | Média | | Desvio Padrão | | |
| Tensão na Máxima Flexão (MPa) | 52,1 | | 0,40 | | |
| Módulo de Elasticidade (MPa) | 2100 | | 156,2 | | |

De acordo com os valores obtidos na tabela, observa-se que o valor da tensão da flexão é similar somente aos mesmos índices da sílica natural.

Apêndice I - Dados dos ensaios de flexão para os corpos de prova com 20% de CCA confeccionados conforme o desenho da fig. 29 (b)

Tabela 19 - Resultados Epóxi com 20% de CCA

| Corpo de prova | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------------|--------------|-------|----------------------|-------|-------|
| Espessura (mm) | 3,08 | 2,64 | 3,85 | 3,96 | 3,65 |
| Largura (mm) | 13,57 | 13,49 | 13,37 | 13,42 | 13,46 |
| Resultado de Ensaio | | | | | |
| | Média | | Desvio Padrão | | |
| Tensão na Máxima Flexão (MPa) | 50,0 | | 2,4 | | |
| Módulo de Elasticidade (MPa) | 3383 | | 647,3 | | |

De acordo com os valores obtidos na tabela, observa-se uma regularidade, na tensão máxima, dimensionado pelos baixos valores do desvio padrão.

Apêndice J - Dados dos ensaios de flexão para os corpos de prova com 40% de CCA

Tabela 20 - Resultados Epóxi com 40% de CCA

| Dimensões dos corpos de prova | | | | | |
|--------------------------------------|--------------|-------|----------------------|-------|-------|
| Corpo de prova | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Espessura (mm) | 3,27 | 2,84 | 3,24 | 3,68 | 3,58 |
| Largura (mm) | 13,47 | 13,32 | 13,39 | 13,62 | 13,75 |
| Resultado de Ensaio | | | | | |
| | Média | | Desvio Padrão | | |
| Tensão na Máxima Flexão (MPa) | 39,0 | | 7,12 | | |
| Módulo de Elasticidade (MPa) | 4211 | | 844,4 | | |

Uma característica destes corpos de prova contendo 40% de CCA foi a semelhança dos resultados em relação aos 20% de CCA no que tange à tensão máxima. Estes valores, evidenciam que a tensão máxima teve pouca alteração em relação aos 20% e 40% de CCA. Desta forma os resultados indicam uma tendência dos compósitos de não modificarem as suas propriedades mecânicas para estes índices de dosagem.

Apêndice L - Dados dos ensaios de flexão para os corpos de prova com 60% de CCA

Tabela 21 - Resultados Epóxi com 60% de CCA

| Dimensões dos corpos de prova | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|---------------|-------|-------|
| Corpo de prova | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Espessura (mm) | 3,43 | 3,66 | 3,59 | 3,69 | 3,41 |
| Largura (mm) | 12,81 | 12,86 | 12,75 | 12,83 | 12,79 |
| Resultado de Ensaio | | | | | |
| | Média | | Desvio Padrão | | |
| Tensão na Máxima Flexão (MPa) | 35,5 | | 5,52 | | |
| Módulo de Elasticidade (MPa) | 9514 | | 1916 | | |

Analisando a tabela percebe-se que os valores obtidos em relação a tensão máxima são menores que os percentuais de dosagem de 20 e 40% de CCA, evidenciando de maneira significativa que a tensão máxima de flexão do compósito foram alteradas

Os resultados da dosagem de 60% demonstrado na tabela se apresentam de maneira uniforme, caracterizando uma tendência no comportamento das propriedades mecânicas.

Apêndice M - Dados dos ensaios de flexão para os corpos de prova com Epóxi puro confeccionados conforme o desenho da fig. 29 (b)

Tabela 22 - Resultados Epóxi com 20% de sílica natural

| Dimensões dos corpos de prova | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------|---------------|-------|-------|
| Corpo de prova | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Espessura (mm) | 4,18 | 4,23 | 3,51 | 4,02 | 4,01 |
| Largura (mm) | 13,55 | 13,57 | 13,85 | 13,70 | 13,51 |
| Resultado de Ensaio | | | | | |
| | Média | | Desvio Padrão | | |
| Tensão na Máxima Flexão (MPa) | 58,6 | | 20,2 | | |
| Módulo de Elasticidade (MPa) | 2698 | | 93,2 | | |

De acordo com os valores obtidos na tabela, observa-se uma pequena variação de resultados, na tensão máxima em comparação ao mesmo percentual de CCA. Porém os valores obtidos indicam uma tendência de apresentar valores próximos aos da CCA com o mesmo teor de dosagem. Este fato pode ser explicado devido a composição da sílica natural por apresentar maior teor de pureza, consequentemente maior acidez, interferindo significativamente no desempenho das propriedades mecânicas.

Apêndice N - Dados dos ensaios de flexão para os corpos de prova com Epóxi puro confeccionados conforme o desenho da fig. 29 (b)

Tabela 23 - Resultados Epóxi com 40% de Sílica Natural

| Dimensões dos corpos de prova | | | | | |
|--------------------------------------|-------|-------|---------------|-------|-------|
| Corpo de prova | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Espessura (mm) | 2,44 | 2,68 | 3,51 | 3,31 | 3,29 |
| Largura (mm) | 13,79 | 13,47 | 13,71 | 13,67 | 13,67 |
| Resultado de Ensaio | | | | | |
| | Média | | Desvio Padrão | | |
| Tensão na Máxima Flexão (MPa) | 39,0 | | 9,0 | | |
| Módulo de Elasticidade (MPa) | 3478 | | 953,2 | | |

De acordo com os valores obtidos na tabela, a tensão máxima evidencia valores inferiores em relação aos 20% de sílica e da CCA.

Apêndice O - Dados dos ensaios de flexão para os corpos de prova com Epóxi puro confeccionados conforme o desenho da fig. 29 (b)

Tabela 24 - Resultados Epóxi com 60% de Sílica Natural

| Dimensões dos corpos de prova | | | | | |
|--------------------------------------|-------|-------|---------------|-------|-------|
| Corpo de prova | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Espessura (mm) | 3,47 | 3,45 | 3,71 | 3,46 | 3,44 |
| Largura (mm) | 12,72 | 12,72 | 12,65 | 12,91 | 12,75 |
| Resultado de Ensaio | | | | | |
| | Média | | Desvio Padrão | | |
| Tensão na Máxima Flexão (MPa) | 35,1 | | 5,99 | | |
| Módulo de Elasticidade (MPa) | 3698 | | 600,8 | | |

Conforme a tabela, os ensaios para os corpos de prova com a dosagem de 60% de sílica natural novamente mostram valores bem abaixo aos outros índices de menor dosagem, configurando uma tendência de comportamento. Este fato está relacionado com a variação de flexibilidade na qual é comunicado ao compósito de acordo com os índices de dosagem, ou seja maior índice menor flexão.