



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO DE SÍLICA E CARBETO DE SILÍCIO A PARTIR DA  
EXPOSIÇÃO DA PALHA DE ARROZ A MICROONDAS E A  
CAMPOS ELETROMAGNÉTICOS NA FAIXA DE R.F.**

**CARLOS RENATO RAMBO**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de Reatores  
Nucleares de Potência e Tecnologia do  
Combustível Nuclear.**

**Orientador:**

**Dr. José Roberto Martinelli**

**São Paulo**

**1997**

# INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

“Obtenção de sílica e carvão de silício a partir da exposição da palha de arroz a microondas e a campos eletromagnéticos na faixa de r.f.”

Carlos Renato Rambo



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador: Dr. José Roberto Martinelli

São Paulo

1997

*Ao meu pai, Aloysio Renato Rambo.  
À minha mãe, Ionne Therezinha Rambo.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Roberto Martinelli pela permanente orientação, dedicação e colaboração no desenvolvimento e execução deste trabalho.

Ao IPEN-CNEN/SP pelo suporte técnico e financeiro.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

À Dra. Ana Helena A. Bressiani pela colaboração direta neste trabalho e pelas críticas e sugestões bastante úteis no decorrer da parte experimental.

Ao Dr. Luís Filipe C. P. de Lima por ter cedido o forno de microondas utilizado para a realização dos experimentos e pelas críticas e sugestões referentes ao trabalho.

Aos amigos Frank Ferrer Sene e Signo Tadeu dos Reis pelas proveitosas discussões e colaborações durante as realizações experimentais.

Aos amigos João Luis Meloni Assirati, Arnaldo Gomes de Oliveira Filho e Ronaldo Castilho Marques Lima, pelas discussões e pelo apoio constante.

Aos técnicos Celso de Moraes e Nildemar Ferreira pelo auxílio prestado durante a operação dos microscópios eletrônicos.

Às colegas Marjorie Low e Marilene Serna pela operação do difratômetro de raios-X.

À colega Ana Maria do Espírito Santo pela realização das análises termogravimétricas.

Às colegas Yone V. França, Daniela M. Ávila e Rosa M. Pasotti pelo auxílio nas análises granulométricas e preparação de amostras para microscopia eletrônica.

Ao colega Valter Ussui pela cooperação técnica.

Ao Dr. Reginaldo Mucillo pela manutenção do espírito científico na Divisão de Materiais Cerâmicos.

Aos colegas da Divisão de Materiais Cerâmicos: Dra. Eliana N. S. Mucillo, Donis Perini, Jorge Marcelino, Luis A. Gênova e Vanderlei Ferreira.

Obtenção de sílica e carbeto de silício a partir da exposição da palha de arroz a microondas e a campos eletromagnéticos na faixa de r.f.

Carlos Renato Rambo

## RESUMO

Palha de arroz é um subproduto agro-industrial abundante na indústria beneficiadora de arroz. Diversos métodos de processamento têm sido investigados para converter a palha de arroz em matéria-prima cerâmica de interesse tecnológico. No presente trabalho, palha de arroz foi exposta à radiação de microondas e a campos eletromagnéticos na faixa de radiofrequência (r.f.), em diferentes atmosferas, para promover a pirólise de seus componentes. Tratamentos térmicos foram realizados na faixa de temperatura ambiente até 1450°C utilizando-se ciclos de exposição a microondas ou variando-se a corrente de indução de r.f. Através de medidas de difratometria de raios-X determinou-se a presença de SiC e/ou  $\alpha$ -cristobalita após a pirólise, em função da temperatura máxima atingida e da atmosfera de trabalho. Sílica amorfa foi detectada em todas as amostras. Análises semi-quantitativas foram realizadas através da fluorescência de raios-X para a determinação de impurezas. Técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão foram utilizadas para a caracterização microestrutural dos materiais obtidos. Análises de distribuição de tamanho de partículas foram realizadas utilizando-se granulometria por laser.

Synthesis of silica and silicon carbide from rice husks exposed to microwaves and electromagnetic fields in the range of r.f..

Carlos Renato Rambo

#### ABSTRACT

Rice husks are a by-product from the agriculture industry. Several processing procedures have been used to convert rice husks to more interesting ceramic raw materials. In the present work rice husk was exposed to microwave energy and to electromagnetic fields in the range of radio frequency (r.f.), at different atmospheres, in order to pyrolyse its components. The sample temperatures were varied from room temperature up to 1450°C by choosing different microwave power cycles or varying the induced r.f. current. From the X-ray diffraction measurements it was possible to detect the presence of SiC and/or  $\alpha$ -cristobalite, depending on the maximum temperature reached by the sample and the processing atmosphere. Amorphous silica was detected in all samples. X-ray fluorescence techniques were used to provide a semi-quantitative analysis of impurities. Scanning and transmission electron microscopy techniques were performed on selected samples to provide a full microstructural characterization. Particle size distribution analyses were performed by using a laser granulometer.

# ÍNDICE

	página
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
Carbeto de silício.....	02
Sílica e silício metálico.....	05
Métodos de processamento.....	07
Fundamentos teóricos da interação de microondas com materiais.....	08
Cerâmicas e microondas.....	11
Fundamentos teóricos da interação de campos eletromag- néticos na faixa de r.f. com materiais.....	14
Proposta do presente trabalho.....	16
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>18</b>
2.1. Metodologia de processamento e preparação de amostras.....	18
2.2. Exposição a microondas.....	19
2.3. Exposição à r.f.....	22
2.4. Tratamento térmico em forno elétrico.....	23
2.5. Preparação das amostras para análises.....	24
2.6. Técnicas de análise.....	24
2.6.1. Análises termogravimétricas.....	24
2.6.2. Difratomia de raios-X.....	25
2.6.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	26
2.6.4. Microscopia eletrônica de transmissão.....	27
2.6.5. Fluorescência de raios-X.....	28
2.6.6. Granulometria por laser.....	28

	página
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	29
<b>3.1</b> Calcinação em forno de microondas.....	30
<b>3.1.1.</b> Obtenção de $\alpha$ -cristobalita.....	41
<b>3.1.2.</b> Obtenção de SiC.....	43
<b>3.2.</b> Calcinação em forno de indução eletromagnética.....	49
<b>3.3.</b> Caracterização microestrutural.....	53
<b>3.3.1.</b> Amostras expostas a microondas.....	53
<b>3.3.2.</b> Amostras expostas à r.f.....	69
<b>4. CONCLUSÕES</b> .....	76
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	78

# 1. INTRODUÇÃO.

Palha de arroz é um material fibroso que envolve o grão de arroz e é considerado um subproduto agro-industrial. O Brasil produz anualmente cerca de 11 milhões de toneladas de arroz, das quais, 10% a 20% são de palha de arroz - a produção mundial de arroz é cerca de 500 milhões de t/ano<sup>(1)</sup>. Este material é rico em carbono e sílica amorfa. Tipicamente, a composição da palha de arroz é constituída de 20% de sílica, presente nas membranas celulares, 22% de lignina, 38% de celulose, 18% de pentoses (açúcares) e 2% de outros componentes orgânicos<sup>(2)</sup>. Deve-se ressaltar que a composição específica da palha de arroz depende do tipo de solo e do clima da região de cultivo. A Tabela 1.I mostra, comparativamente, os principais elementos, além de Si e C, encontrados na palha de arroz originadas de diversas regiões.

Tabela 1.I: concentração (em ppm) dos principais elementos secundários presentes na palha de arroz de diferentes origens, baseada na ref.(3).

Elementos	EUA (AK)	Japão	EUA (LA)	Malásia	Média
Al	20	10	200*	10	13
Ca	1000	1000	1000	1000	1000
Fe	20	20	60*	20	20
K	4000	8000	2000	1200	3800
Mg	900	200	600	300	500
Mn	500	200	500	200	350
Na	20	50	10	20	25
P	>1000*	200	—	50	130
S	50	>1000*	—	20	35

\* Excepcionalmente alta - não incluída na média.

A utilização da palha de arroz é bastante diversificada. A palha de arroz é utilizada, por exemplo, como material de forragem para criação de animais<sup>(4)</sup> e como combustível em moinhos industriais de arroz<sup>(5)</sup>. Considerando a grande demanda de solo fértil na agricultura e a rotatividade de cultivo, a palha de arroz calcinada é utilizada como material pozolânico para auxiliar o tratamento do solo degradado<sup>(5)</sup>. Utiliza-se a palha de arroz também como matéria-prima para a obtenção de materiais utilizados como reforço estrutural em cimentos e materiais aglomerantes<sup>(5,6)</sup>.

A palha de arroz pode ser transformada em matéria-prima cerâmica, dada a concentração relativamente alta de sílica e carbono em sua composição. Este material pode ser convertido em compostos covalentes como o SiC, tanto na forma de *whiskers* quanto na forma de partículas. A qualidade do produto obtido é inferior (exceto para *whiskers*) em relação aos materiais disponíveis comercialmente, cujos processos utilizam como reagentes outras fontes de sílica e carbono com maior grau de pureza<sup>(7)</sup>. O processamento básico da palha de arroz para este fim consiste na lavagem, purificação e calcinação em atmosfera inerte, a fim de se preservar parte do elemento carbono oriundo da degradação das cadeias celulósicas. Este elemento participará das reações químicas que conduzirão ao produto final.

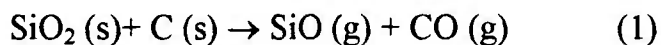
## **Carbeto de silício.**

Carbeto de silício é um material cerâmico de grande interesse industrial, utilizado como refratário, em materiais compósitos e na confecção de ferramentas de corte que apresentam alta dureza e resistência térmica<sup>(8)</sup>. O SiC também é utilizado como abrasivo em processos de polimento.

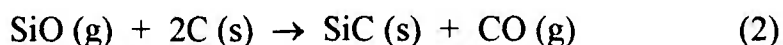
O SiC pode ser sintetizado através da redução carbotérmica da sílica, da decomposição de compostos orgânicos contendo silício e através da reação entre

haletos de silício e  $\text{CCl}_4$ . O método mais utilizado é o da redução carbotérmica da sílica, que envolve as seguintes reações:

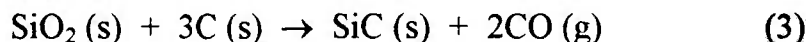
formação de SiO:



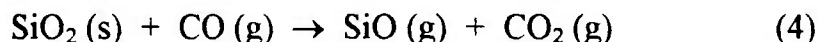
e reação de SiO com carbono:



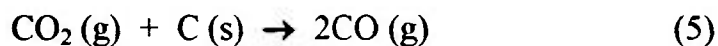
Assim, a seguinte equação expressa a reação cujo produto de interesse é SiC:



Além disso, pode ocorrer a formação de SiO a partir da reação da sílica com CO liberado pela reação (3), de acordo com a seguinte reação:



O  $\text{CO}_2$  formado pela reação (4) reage então com carbono, formando CO, de acordo com a reação:



O SiC pode ser obtido com diferentes fases cristalográficas (politipos), dependendo da temperatura de processamento na faixa de  $1200^\circ\text{C}$  a  $2000^\circ\text{C}$ .

A sequência de empilhamento de planos atômicos do SiC pode ser representada por um modelo de empacotamento de esferas e qualquer estrutura pode ser então obtida através de diferentes ordens de empilhamento, obedecendo

três possíveis posições: A, B, e C. A Figura 1.1 mostra a sequência de empilhamento do SiC cúbico, cujos planos se apresentam na sequência ABC.

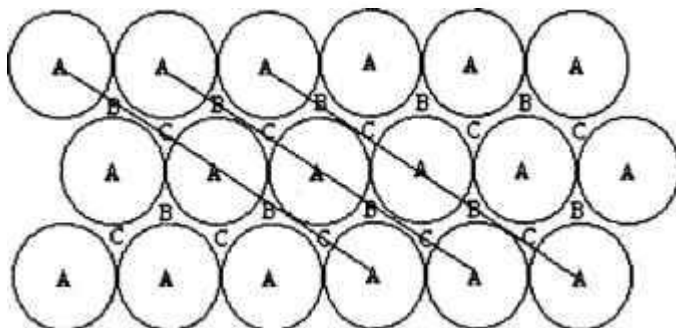


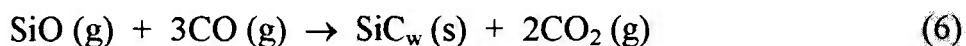
Fig. 1.1 - Sequência de empilhamento do 3C beta-SiC, representada pelo modelo de empacotamento de esferas <sup>(9)</sup>.

A notação utilizada para descrever as diferentes estruturas foi sugerida por *Ramsdell* <sup>(9)</sup>. Nesta notação, o número de posições por célula unitária é indicado, associado a uma letra que representa o tipo de simetria do cristal - C (cúbico); H (hexagonal) e R (romboédrico).

Os politipos mais comuns são: alfa 6H (sequência de empilhamento ABCABC), 4H (ABCB) e beta 3C (ABC). O SiC possui, ao todo, 18 politipos cristalográficos.

Quando o crescimento de cristais de SiC é unidimensional, ou seja, preferencialmente numa determinada direção cristalográfica, e esses cristais apresentarem uma razão de aspecto relativamente alta, o material resultante denomina-se *whisker*. O principal mecanismo de crescimento de *whiskers* é o mecanismo **vapor-líquido-sólido** (VLS) <sup>(9,10)</sup>. Nesse mecanismo, a fase líquida, na qual o cristal é solúvel, está situada entre a fase vapor e o cristal em crescimento. Na superfície do líquido ocorre a dissolução da fase vapor, tornando o líquido supersaturado. O crescimento do cristal ocorre pela precipitação na interface sólido-líquido. O crescimento de *whiskers* ocorre a partir da reação (2), que gera uma quantidade relativamente elevada de CO(g). A reação desse gás

com SiO(g) liberado pela reação (4) resulta em uma supersaturação de fases gasosas <sup>(10)</sup>, ocasionando o crescimento de *whiskers* de SiC, como mostrado na seguinte reação:



Geralmente os *whiskers* de SiC apresentam uma estrutura cúbica com crescimento na direção  $\langle 111 \rangle$ <sup>(10)</sup>.

Diversos estudos já foram realizados sobre os efeitos da temperatura de processamento e da fase vapor na morfologia dos *whiskers* de SiC obtidos a partir da pirólise da palha de arroz, além da influência dos tratamentos com ácidos sobre a formação desses *whiskers*. Resultados previamente publicados <sup>(9)</sup>, mostram que a formação de *whiskers* de SiC é reduzida quando a palha é tratada previamente com ácido clorídrico, pois há uma conseqüente diminuição da área de contato entre sílica e carbono. O tratamento com ácido resulta também na lixiviação de elementos metálicos e numa estrutura porosa. Considerando a baixa concentração desses elementos, por exemplo potássio, e a estrutura porosa resultante, a taxa de reação entre sílica e carbono para o crescimento de *whiskers* é reduzida. Contudo, foi observado que a quantidade de SiC no formato de partículas equiaxiais é maior em palha previamente tratada. Na maioria dos experimentos realizados no presente trabalho não foi utilizada palha previamente tratada com ácidos, a fim de se estudar a influência da radiação de microondas e campos de radiofrequência (r.f.) na formação de *whiskers* de SiC.

## **Sílica e silício metálico.**

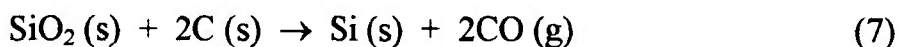
Sílica é utilizada principalmente na composição de vidros. A indústria americana de vidros, por exemplo, utiliza aproximadamente 11 milhões de

toneladas por ano desse material<sup>(7)</sup>. Sílica é também utilizada na fabricação de fibras de vidro e como carga em cimentos.

Nos últimos 10 anos, diversos trabalhos publicados mostraram que a palha de arroz é uma excelente fonte de sílica, se comparada a outras fontes convencionais, pois possui algumas vantagens relacionadas à sua natureza amorfa, tais como alta reatividade e grande área superficial. O baixo custo desse material é também considerado um fator preponderante. Quando calcinada em temperaturas inferiores a 700°C, em atmosfera oxidante, as cinzas resultantes da palha de arroz são constituídas basicamente de sílica amorfa (~ 95%) e impurezas metálicas. São essas cinzas que, utilizadas em misturas com cimento, promovem um aumento na resistência mecânica deste material, sendo objeto de vários estudos.

Quando a palha de arroz é pirolizada em temperaturas superiores a 700°C, inicia-se o processo de cristalização da cristobalita, tridimita e quartzo. As transformações de fases também estão relacionadas à quantidade e tipos de impurezas contidas na palha de arroz. O elemento potássio, por exemplo, funde-se na superfície das partículas de sílica e acelera o processo de cristalização da cristobalita<sup>(11)</sup>.

A palha de arroz pode ser utilizada também como matéria-prima para a obtenção de silício metálico, a partir da redução da sílica. Este material é utilizado na confecção de componentes eletrônicos, tais como circuitos integrados, diodos e transistores. Na década de 80 foi realizado um estudo sobre o potencial da palha de arroz purificada como fonte de silício de alta qualidade para a produção de células solares<sup>(12)</sup>. A obtenção de silício a partir da palha de arroz pode ser realizada através da seguinte reação:



Esta reação ocorrerá em detrimento da reação (3), dependendo da razão  $C/SiO_2$  e da quantidade de  $SiO/CO$  produzido durante o processamento da palha<sup>(13,14)</sup>.

## Métodos de processamento.

Diversos métodos de processamento da palha de arroz para a obtenção de matéria-prima cerâmica têm sido relatados. A maioria deles visa a otimização da relação custo-benefício (custo de processamento versus rendimento do produto), já que a matéria-prima precursora é abundante.

Métodos convencionais de processamento têm sido empregados com o intuito de se estudar os processos físico-químicos que envolvem a transformação da palha de arroz em matéria-prima cerâmica. Esses métodos consistem basicamente na utilização de fornos elétricos, tanto nas calcinações para a obtenção da mistura sílica-carbono, quanto nos processos de pirólise para a obtenção de materiais covalentes. Não há, entretanto, relatos da produção de materiais cerâmicos a partir da palha de arroz utilizando métodos convencionais em escala comercial, em virtude das dificuldades relacionadas à transferência de massa e calor<sup>(15)</sup>, exceto no caso de *whiskers*, que estão disponíveis comercialmente.

Um dos métodos que mais tem se destacado com relação à viabilidade industrial utiliza um plasma térmico para a obtenção de pós finos e ultrafinos<sup>(16)</sup>. O emprego desse método, utilizando reatores a arco para a obtenção de  $SiC$ , apresenta algumas vantagens em relação aos outros métodos: a) maior eficiência na transferência de massa e calor em meio de plasma; b) eficiente recuperação do calor dos gases provenientes da queima da palha de arroz; c) acelerada cinética das reações.

## Fundamentos teóricos da interação de microondas com materiais.

Microondas são ondas eletromagnéticas na faixa de frequência de 0,3 a 300 GHz e comprimentos de ondas correspondentes de 1m a 1mm. Em contraste com a luz visível, com exceção de lasers, microondas são ondas coerentes e polarizadas. As microondas também obedecem as leis da óptica e podem ser transmitidas, absorvidas ou refletidas, dependendo do tipo de material exposto, como mostra a Figura 1.2. Os materiais metálicos são opacos à radiação de microondas e são bons refletores. Os materiais cerâmicos são, na sua maioria, dielétricos, sendo transparentes à radiação de microondas, principalmente à temperatura ambiente. A absorção de microondas por cerâmicas transparentes pode ser incrementada com a adição de fases magnéticas na forma de fibras, partículas, ou outros aditivos, como mostra a Figura 1.2 <sup>(17)</sup>.





	<u>Tipo de material</u>	<u>Penetração</u>
	Transparente	Total
	Opaco (condutor)	Nenhuma (reflexão)
	Absorvedor	Parcial a total
	Absorvedor (misto) Matriz-isolante Fibras/partículas/aditivos-absorvedores	Parcial a total

Fig. 1.2 - Interação das microondas com diferentes materiais.

O grau de interação (absorção) das microondas com um material dielétrico está relacionado com a permissividade complexa desse material,  $\epsilon^*$  (F/m), que é composta de um componente real ( $\epsilon'$ : constante dielétrica) e um componente imaginário ( $\epsilon''$ : fator de perda dielétrica) e é dada por:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_0(\epsilon_r' - j\epsilon_{ef}'') \quad (8)$$

sendo  $j = (-1)^{1/2}$ ,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\epsilon_r'$  é a constante dielétrica relativa e  $\epsilon_{ef}''$  é a constante de perda dielétrica relativa.

Quando a radiação de microondas penetra e se propaga através de um material dielétrico, os campos elétricos internos gerados no volume exposto induzem movimentos translacionais de cargas livres ou ligadas (elétrons ou íons, respectivamente) e movimentos rotacionais de dipolos elétricos. A resistência a esses movimentos induzidos, devido à forças inerciais, elásticas e de atrito, as quais são fortemente dependentes entre si, causam perdas (de energia) e atenuam o campo elétrico. A consequência dessas perdas é o aquecimento do material.

Convenientemente, as perdas de energia são representadas por um fator que relaciona  $\epsilon_r'$  e  $\epsilon_{ef}''$ , através da seguinte equação:

$$\epsilon_{ef}''/\epsilon_r' = \tan\delta ; \quad (9)$$

onde  $\tan\delta$  é denominado *fator de perda* e está relacionado às perdas de energia durante a polarização de um material dielétrico<sup>(17)</sup>.

O aquecimento por microondas é fundamentalmente diferente dos processos de aquecimento convencionais. No processo de microondas, o calor é

gerado internamente no material, enquanto que nos processos convencionais, o calor de uma fonte externa é absorvido pela superfície do material. Como consequência deste aquecimento interno, os gradientes térmicos e o fluxo de calor nos materiais aquecidos por microondas são reversos aos dos aquecidos convencionalmente, como mostra a Figura 1.3 <sup>(17)</sup>,

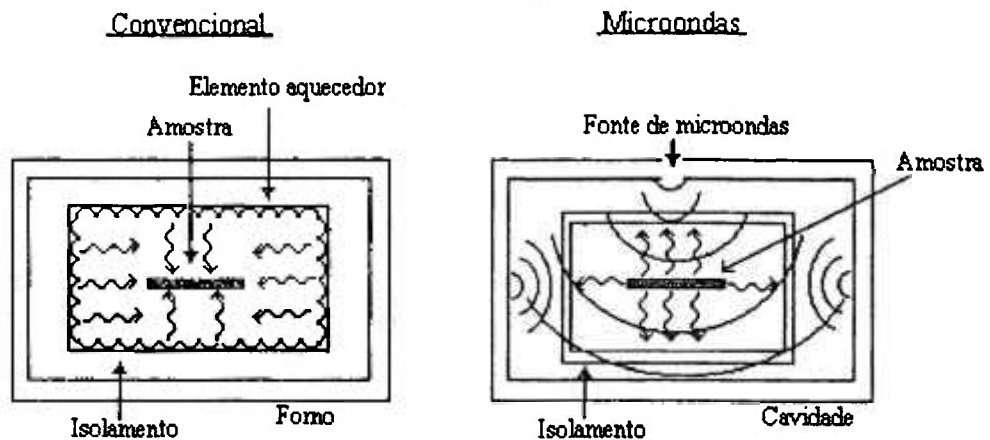


Fig. 1.3 - Padrões de aquecimento em forno convencional e de microondas.

Das equações de Maxwell é possível mostrar que a potência instantânea absorvida ( $P_{abs}$ ) em um material dielétrico é dada por<sup>(18)</sup>:

$$P_{abs} = \int_V \omega \epsilon'' |E|^2 dv \quad (10)$$

onde  $\omega \epsilon'' = \sigma$  que é a condutividade elétrica efetiva e  $E$  é o campo elétrico interno. A integração é realizada no volume  $V$ .

A partir de aproximações de campos internos uniformes e propagações de ondas planas no material<sup>(18)</sup>, pode-se obter, através da equação (10), a densidade de potência absorvida pelo material ( $P / V_m$ ), dada por:

$$P / V_m \cong 4,18 \eta C_p dT / dt \text{ (W/m}^3\text{)} \quad (11)$$

onde  $C_p$  é a capacidade térmica do material,  $\eta$  é a densidade e  $dT / dt$  é a taxa de aquecimento do material.

Assim, pode-se obter a seguinte equação para a taxa de aquecimento de um material dielétrico:

$$dT / dt = [2\pi f \epsilon'' |E|^2] / 4,18\eta C_p \quad (12)$$

onde  $f$  é a frequência da onda incidente.

Neste caso, as variações da temperatura e do campo elétrico em função das variáveis espaciais  $x, y, z$  são desprezadas. Contudo, a equação (12) pode ser considerada uma boa aproximação para o cálculo da taxa de aquecimento de um material dielétrico exposto à radiação de microondas<sup>(18)</sup>.

## **Cerâmicas e microondas.**

O fator de perda e a constante dielétrica são os principais fatores que determinam as propriedades dielétricas das cerâmicas. A constante dielétrica depende do tipo de material, assim como da frequência do campo aplicado e da temperatura. Como a constante dielétrica é diretamente proporcional à polarização<sup>(19)</sup>, seu valor deve diminuir em função do aumento da frequência. O efeito combinado da frequência do campo aplicado e da temperatura na constante dielétrica de materiais cerâmicos do tipo esteatita é mostrado, como exemplo, na figura 1.4<sup>(20)</sup>.

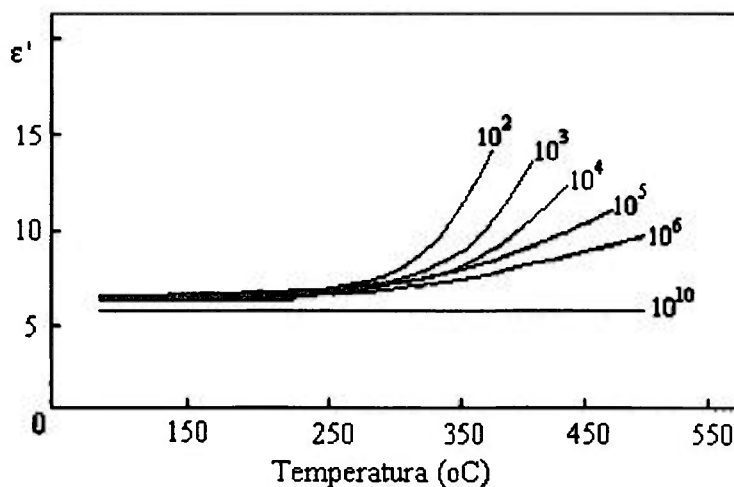


Fig. 1.4 - Constante dielétrica de materiais do tipo esteatita em função da temperatura, para diversas frequências em Hz.

Quando uma onda eletromagnética incide perpendicularmente à superfície de um material cerâmico, a potência absorvida ( $P_{abs}$ ) pode ser descrita como<sup>(18)</sup>:

$$P_{abs} = \xi_1 (\epsilon_m' / \epsilon_{mat}')^2 \epsilon_{mat}'' |E_m|^2 \quad (13)$$

onde  $\epsilon_m'$  é a constante dielétrica do meio de propagação da onda,  $\epsilon_{mat}'$  é a constante dielétrica do material cerâmico,  $\epsilon_{mat}'' = \text{tg}\delta \epsilon_{mat}'$  onde  $\text{tg}\delta$  é o fator de perda dielétrica do material,  $\xi_1$  é uma constante e  $E_m$  é a intensidade do campo elétrico.  $|E_m|^2$  pode ser aproximado por:

$$|E_m|^2 = \xi_2 P_1 \quad (14)$$

onde  $P_1$  é a potência de microondas liberada no meio,  $\xi_2$  é também uma constante. Considerando que, no presente trabalho, o meio de propagação da onda é o ar,  $\epsilon_m' < \epsilon_{mat}'$  e portanto pode-se assumir  $\xi_2 = \xi_1 = 1$ <sup>(16)</sup>. Desta forma:

$$P_{abs} \cong (\text{tg}\delta / \epsilon_{mat}') P_1 \quad (15)$$

A potência absorvida por um material exposto à campos eletromagnéticos pode ser calculada termodinamicamente através da expressão:

$$P_{\text{abs}} = dQ / dt \quad (16)$$

onde  $Q = mc\Delta T$  é a quantidade de calor absorvida pelo material;  $m$  é a massa do material,  $c$  é o calor específico e  $\Delta T/\Delta t$  é a taxa de aquecimento. Então:

$$P_{\text{abs}} = mc (\Delta T/\Delta t) \quad (17)$$

Pela equação (12), a taxa de aquecimento é função da frequência da onda incidente, ou  $\Delta T/\Delta t = \varphi (f)$ .

Igualando as equações (15) e (17):

$$mc (\Delta T/\Delta t) = (\text{tg}\delta / \epsilon_{\text{mat}}') P_i \quad (18)$$

A partir da determinação experimental de  $\Delta T/\Delta t$  pode-se, conhecendo-se a massa e o calor específico (ou a capacidade térmica) de um material, estimar a relação  $\text{tg}\delta / \epsilon_{\text{mat}}'$ .

Estudos preliminares mostraram que a palha de arroz absorve radiações na faixa de microondas, promovendo o auto-aquecimento do material até a temperatura de decomposição das cadeias orgânicas. Após essa etapa, o auto-aquecimento prossegue através da polarização induzida das moléculas de sílica amorfa e dos átomos de carbono e posteriormente das moléculas que constituem as fases cristalinas formadas e que possuem constantes dielétricas com valores distintos.

Para materiais multifásicos, o valor da constante dielétrica pode ser considerado como uma combinação dos valores de cada uma das fases, de acordo com a seguinte equação:

$$(\epsilon'_m)^z = \sum V_n (\epsilon'_n)^z \quad (19)$$

onde  $\epsilon'_m$  é a constante dielétrica do sistema,  $\epsilon'_n$  é a constante dielétrica da n-ésima fase,  $V_n$  é a fração volumétrica da n-ésima fase e z é um expoente com valor inteiro<sup>(18)</sup>.

Um grande número de trabalhos que utilizaram microondas para o processamento de materiais cerâmicos foi realizado na década de 60, quando algumas aplicações comerciais nas indústrias de fundição foram investigadas. No início da década de 70 foram realizados vários trabalhos com aplicações em altas temperaturas, tais como fusão e sinterização<sup>(21)</sup>. A partir de então, as técnicas de processamento de materiais em microondas vêm se desenvolvendo no sentido de minimizar custos.

## **Fundamentos teóricos da interação de campos eletromagnéticos na faixa de r.f. com materiais.**

O aquecimento de materiais utilizando-se fornos de indução eletromagnética caracteriza-se pela geração de calor através das correntes elétricas induzidas no interior desses materiais pelos campos eletromagnéticos gerados por bobinas, ou por perdas por histerese. As perdas por histerese caracterizam-se pelo atrito causado pelo movimento dos domínios magnéticos e só ocorrem em materiais ferromagnéticos. As correntes induzidas são denominadas correntes de Foucault (ou correntes parasitas). Para que o efeito de indução ocorra, os materiais devem ser condutores elétricos. No caso de materiais dielétricos, ocorre o aquecimento capacitivo.

Havendo correntes elétricas em uma espira condutora, linhas de força magnética serão formadas, originando as correntes de Foucault em um material posicionado no centro dessa espira. A direção do campo magnético depende da

direção da corrente. Se a corrente é alternada, assim será o campo. Pela lei de Lenz, as correntes de Foucault induzidas num material posicionado no interior de uma bobina possuem direção contrária à corrente da bobina. Se o material possui resistência elétrica  $R$ , pelo efeito Joule haverá uma dissipação de potência  $RI^2$  sob forma de calor, ocasionando o aquecimento do material.

Além disso, o aquecimento por indução depende de um campo eletromagnético alternado, mas nem sempre de alta frequência. A faixa de frequência pode variar de 50Hz a 10MHz<sup>(22)</sup>.

Quando uma onda eletromagnética incide na superfície de um material, a amplitude da densidade de corrente parasita  $I_x$  diminui no interior do material de acordo com a equação<sup>(22)</sup>:

$$I_x = I_0 * \exp[ - (2\pi/c)(\mu f/\rho)^{1/2} x ] \quad (20)$$

onde  $I_0$  é a amplitude da densidade de corrente na superfície,  $\mu$  a permeabilidade magnética do material,  $\rho$  a resistividade elétrica,  $f$  a frequência da onda incidente e  $c$  a velocidade da luz.

A Figura 1.5 mostra a variação da razão  $I_x/I_0$  em função da razão  $x/\delta$ , em que  $\delta$  é a profundidade de penetração.

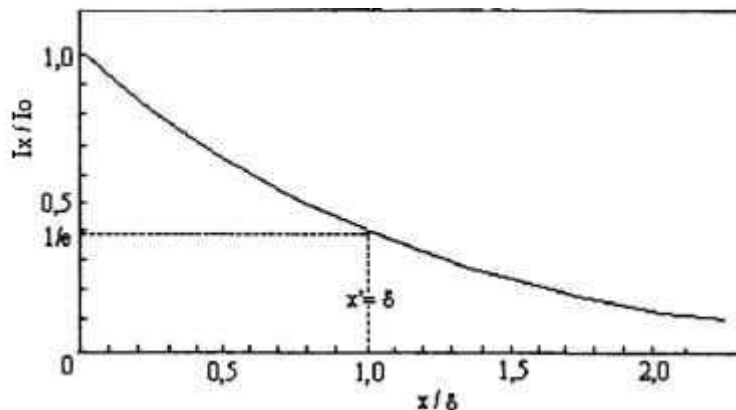


Fig. 1.5 - Distribuição da razão das correntes  $I_x/I_0$  no material<sup>(22)</sup>.

A uma dada distância  $x'$  em relação à superfície, dada por:

$$x' = (1/2\pi)(\rho/\mu f)^{1/2} \quad (21)$$

a densidade de corrente parasita atinge o valor de 1/e de seu valor inicial. O valor  $x' = \delta$  é denominado profundidade de penetração. Na equação (21) a frequência é dada em Hz e  $\rho$  em  $\mu\Omega.cm$ .

O aquecimento de materiais por indução eletromagnética é principalmente utilizado em processos de fundição de ligas metálicas<sup>(22)</sup>.

A palha de arroz crua não responde à radiofrequência, sendo portanto necessária a utilização de um cadinho constituído de material susceptível a esse tipo de radiação para que haja o aquecimento. No entanto, com a decorrente decomposição da palha de arroz, resultando em uma elevada concentração de carbono e a posterior formação de SiC, há a possibilidade de ocorrer correntes de Foucault, contribuindo para o auto-aquecimento desse material.

A utilização de fornos de indução eletromagnética simplifica também a investigação da influência de diferentes taxas de aquecimento e resfriamento nas características microestruturais do produto obtido, pois é um método experimental prático e seguro, que permite a variação dessas taxas dentro de uma ampla faixa de temperaturas.

## **Proposta do presente trabalho.**

Novos materiais e tecnologias são geralmente aplicados em curtos espaços de tempo, devido à disputa entre os grandes centros tecnológicos pelo mercado global. No Brasil, a indústria de cerâmicas avançadas está muito defasada em relação aos países desenvolvidos, em virtude da escassez de matéria-prima de alta qualidade no mercado nacional e à utilização de processos de fabricação

inadequados, originando produtos de baixa confiabilidade. Além disso, o mercado é restrito, preferindo a importação do produto.

A obtenção de materiais como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$  e  $\text{Si}$  através de processos simples e econômicos, utilizando-se palha de arroz como matéria-prima barata e abundante, pode contribuir para o desenvolvimento de cerâmicas avançadas, principalmente em países menos favorecidos tecnologicamente, como no caso do Brasil.

Em função dessa necessidade, o presente trabalho propõe a utilização de radiações eletromagnéticas nas faixas de microondas e radiofrequência como meios alternativos de processamento da palha de arroz, visando a obtenção de matérias-primas cerâmicas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL.

### 2.1 Metodologia de processamento e preparação de amostras.

A Figura 2.1 mostra um fluxograma das etapas básicas de processamento da palha de arroz e preparação de amostras, expostas à microondas ou r.f., para a obtenção de matéria-prima cerâmica.

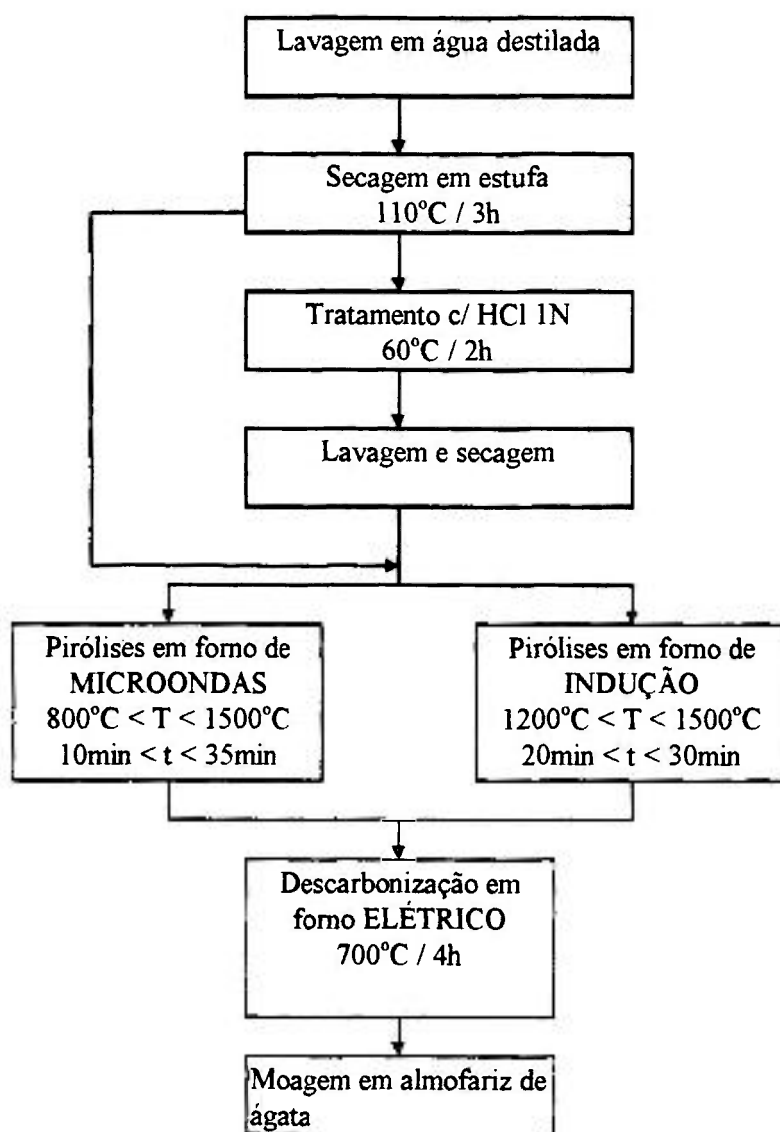


Fig. 2.1 - Fluxograma simplificado das etapas de processamento da palha de arroz e preparação das amostras para análises.

Amostras de palha de arroz *in natura* foram submetidas às seguintes etapas de preparação:

- a) Lavagem em água destilada.
- b) Secagem em estufa à 110° C durante 3 horas.
- c) Pesagem das amostras (aproximadamente 10g).

Algumas experiências com o forno de microondas foram feitas com amostras de palha de arroz previamente submetidas a um tratamento químico com HCl 1N durante 2 horas, para a remoção de impurezas metálicas <sup>(23)</sup>.

## 2.2. Exposição a microondas.

Foi utilizado no presente trabalho um forno de microondas comercial convencional, marca *Continental* modelo *Digit 41*, com potência máxima de 900W e frequência de 2,45 GHz. Os ciclos de potência foram controlados através de pulsos com intervalos de tempo definidos para cada valor de potência especificado. Foi utilizado um ciclo inicial, comum a todas as experiências, visando a redução do choque térmico causado pelo aumento brusco da temperatura e para evitar trincas no cadinho. A Tabela 2.1 mostra um ciclo geral.

Tabela 2.1 - Ciclo de controle de potência utilizado nas experiências.

Tempo (min.)	Potência (%)
3	20
3	50
$\Delta t$ variado conforme o experimento	70-90

Algumas modificações foram feitas neste forno a fim de adaptá-lo para as condições experimentais desejadas. O prato e o motor posicionado na base foram

removidos, deixando um orifício livre para as adaptações necessárias. A Figura 2.2 mostra este arranjo esquematicamente.

Cadinhos de porcelana foram usados como porta amostras. Para cada calcinação utilizou-se um cadinho envolto numa manta cerâmica *Fiberfax*, que proporcionou a isolamento térmica necessária. A base do cadinho foi apoiada num material refratário.

A fim de evitar o contato da amostra com oxigênio, um béquer com volume de 2 litros foi utilizado para envolver o cadinho. Este béquer restringiu a atmosfera de trabalho aos próprios gases liberados durante a calcinação da palha (matéria volátil). Um orifício na parte superior do béquer foi utilizado nas experiências que necessitavam atmosferas de argônio ou nitrogênio, para permitir o fluxo desses gases.

Para a monitoração da temperatura foram adotados dois arranjos experimentais. Um dos arranjos consistiu na utilização de um termopar tipo k (não blindado) inserido no interior do forno através do furo na base, acoplado externamente a um milivoltímetro para a medida da força eletromotriz. A medida precisa dessa força só foi possível nos intervalos do programa quando não havia energia de microondas na cavidade.

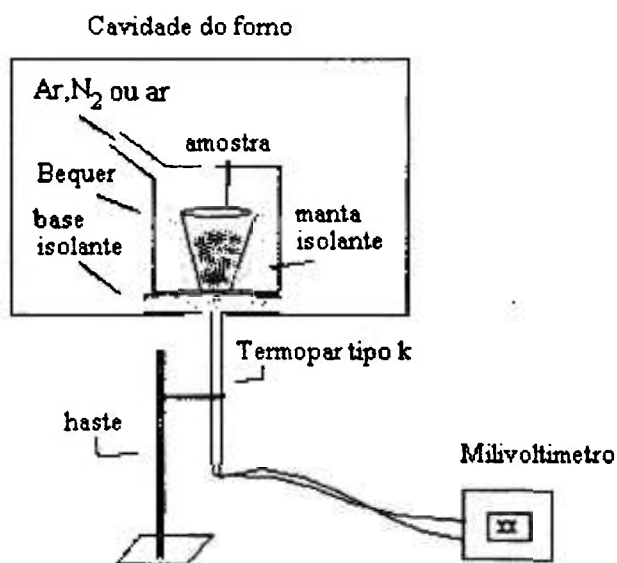


Fig. 2.2 - Desenho esquemático do arranjo experimental, utilizando um termopar para a medição da temperatura da amostra.

Em outro arranjo experimental, a temperatura foi monitorada através de um pirômetro óptico marca *Minolta* modelo *Ciclops S40*. O pirômetro foi fixado a um tripé e a leitura foi feita através de um espelho que refletia a radiação da base do cadinho por um tubo de alumina inserido através do furo na base do forno. Este tubo foi isolado termicamente na região do orifício. A Figura 2.3 ilustra o esquema deste arranjo experimental.

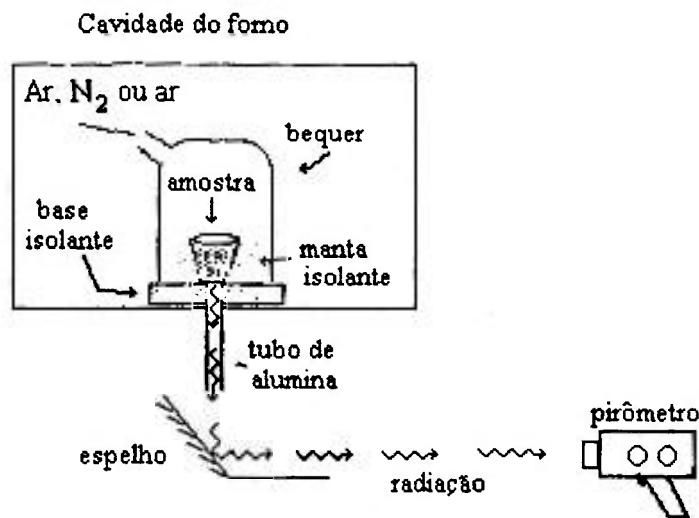


Fig. 2.3 -Arranjo experimental que utiliza um pirômetro para a medição da temperatura.

### 2.3. Exposição à radiofrequência (r.f.).

Para a exposição da palha de arroz à r.f. utilizou-se um forno de indução eletromagnética modelo *HWG* com potência máxima de 25KW e frequência de 1MHz. Foi utilizada uma bobina contendo 7 espiras de cobre, refrigerada à água, com diâmetro de 10 cm. O controle da temperatura foi feito através do ajuste da corrente que passa pela espira e monitorada por um pirômetro óptico. Um cadinho de grafite foi utilizado como material susceptor de radiofrequência. Neste cadinho, aproximadamente 10 g de palha de arroz *in natura* foram colocados para cada experiência. O cadinho foi apoiado sobre um tubo de alumina fixado sobre uma base refratária. Para garantir uma atmosfera de argônio ou nitrogênio, o sistema foi inserido em um tubo de quartzo de 8 cm de diâmetro, fechado em uma de suas extremidades e com entrada e saída de gases na outra. Para evitar o contato do cadinho com a parede do tubo, utilizou-se uma manta *fiberfax* que envolveu o cadinho. Um pequeno orifício na manta permitiu a captação da radiação emitida na região do centro do cadinho durante o aquecimento e reduziu a imprecisão nas medidas de temperatura. A Figura 2.4

mostra o desenho esquemático do arranjo experimental utilizado para a pirólise da palha de arroz em forno de indução eletromagnética.

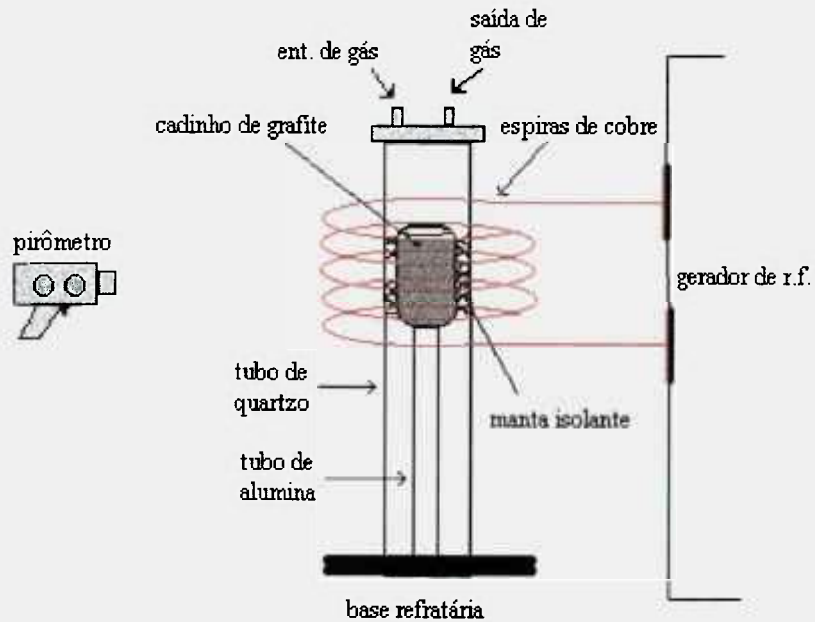


Fig. 2.4 - Desenho esquemático do arranjo experimental utilizado para a pirólise da palha de arroz em forno de indução eletromagnética.

## 2.4. Tratamentos térmicos em forno elétrico.

Foram realizadas algumas experiências de pirólise da palha de arroz em fornos elétricos, especificamente para obtenção de sílica amorfa, a fim de se comparar os resultados utilizando os três tipos de aquecimento.

Foram utilizados dois fornos tubulares. As calcinações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio à 800°C, durante 30 min. Em um dos fornos o fluxo de N<sub>2</sub> foi horizontal, paralelo à amostra e no outro o fluxo foi vertical, perpendicular à amostra.

## **2.5. Preparação das amostras para análises.**

Após cada experiência de pirólise, amostras foram retiradas dos cadinhos e separadas, de modo que a parte localizada próxima ao fundo do cadinho fosse analisada. Esta escolha baseou-se no fato de que esta é a parte da amostra mais próxima do ponto de monitoramento da temperatura (no caso da calcinação em microondas) e é a parte mais distante da superfície, onde contaminações com oxigênio são possíveis. No caso da atmosfera ser constituída dos próprios gases liberados durante a queima, a reação de maior probabilidade de ocorrência seria a reação (3), para a formação de SiC, pois durante a liberação de voláteis há a predominância de CO/CO<sub>2</sub>, formando uma atmosfera redutora proveniente da reação de oxigênio com carbono presente na palha.

As amostras foram então submetidas a um tratamento térmico em forno elétrico a 700°C durante 4 h em ar, a fim de remover átomos de carbono que não reagiram durante o procedimento de pirólise.

Após a etapa de descarbonização, as amostras foram finalmente moídas em almofariz de ágata. Foram preparadas 58 amostras para análise.

## **2.6. Técnicas de Análise.**

### **2.6.1. Análises termogravimétricas.**

Análises termogravimétricas foram realizadas a fim de se determinar a concentração de carbono livre e transições de fase nas amostras calcinadas em microondas e em forno de indução.

Esta técnica consiste na determinação da variação de massa em função da temperatura. Para este propósito utilizou-se uma balança termogravimétrica marca *TA Instruments* modelo *SDT 2960 SIM DTA-TGA*.

A faixa de temperatura adotada nas medidas foi de 20°C a 700°C, com taxa de aquecimento de 10° C/min em fluxo de ar de 110 cm<sup>3</sup>/min. Foram também realizadas medidas isotérmicas para a determinação da perda de massa à 700° C durante 30 min, utilizando amostras com massas entre 10 mg e 20 mg.

O teor de carbono nas amostras após a calcinação foi determinado através da perda de massa que ocorreu durante a análise termogravimétrica (TG). Neste caso, utilizou-se amostras provenientes do centro do cadinho. Foram feitas comparações com resultados obtidos com pirólises em fornos convencionais em atmosfera de N<sub>2</sub> <sup>(24)</sup> e com calcinações em microondas, em ar, na mesma faixa de temperatura. Estes resultados mostraram a diferença dos teores de carbono livre presentes após as calcinações.

### **2.6.2. Difratomia de raios-X.**

Análises por difratometria de raios-X foram realizadas para a identificação das fases cristalinas presentes em amostras de palha de arroz expostas à microondas e à radiofrequência.

Esta técnica utiliza a lei de Bragg para difração, na qual um feixe de raios-X é difratado ao passar por um material e, para cada ângulo, o feixe difratado possui uma intensidade específica. Os ângulos de difração e respectivas intensidades estão correlacionados aos planos cristalográficos que causam a difração do feixe de raios-X.

O equipamento utilizado foi um difratômetro marca *RIGAKU* modelo *DMAX 100*.

As análises foram realizadas utilizando-se um tubo de cobre para geração de radiação  $\text{CuK}\alpha$ . O intervalo de ângulo de varredura foi de  $20^\circ$  a  $120^\circ$ , com velocidade de  $2^\circ/\text{min}$ .

A preparação das amostras foram feitas através do método de lâmina orientada.

Para a identificação das fases, através dos difratogramas, foi utilizado o método Hanawalt<sup>(25)</sup>. Para a confirmação das fases de SiC e cristobalita foram utilizadas as microfichas JCPDS catalogadas desses compostos.

Para o cálculo da quantidade de fases presentes nas amostras, foi utilizado um método semiquantitativo, baseado nas relações diretas entre as alturas dos picos e uma média da contagem de fundo.

### **2.6.3. Microscopia eletrônica de varredura.**

Análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para o estudo da morfologia das partículas das amostras expostas à microondas e pirolizadas em forno de indução. Foram também realizadas análises qualitativas por dispersão de energia (EDS) em regiões selecionadas.

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura marca *PHILIPS* modelo *XL30*.

Esta técnica fundamenta-se na detecção das radiações resultantes das interações do feixe eletrônico primário incidente (gerado por um canhão de elétrons) com a amostra. Cada análise depende do tipo de radiação detectada. Utiliza-se elétrons secundários para análises topográficas; retroespalhados para análises de composição elementar e raios-X para microanálise e mapeamento de elementos.

A preparação das amostras para esta análise foi feita de acordo com a seguinte metodologia:

- a) Dispersão do pó em acetona pura.

b) Agitação da dispersão em ultrassom, para desaglomeração das partículas.

c) Deposição da gota da dispersão em substrato de Al.

d) Recobrimento com Au por *sputtering*, utilizando um equipamento marca *BALZERS* modelo *SCD040*.

#### **2.6.4. Microscopia eletrônica de transmissão.**

Técnicas de microscopia eletrônica de transmissão foram utilizadas para a determinação da estrutura cristalina e da morfologia das partículas obtidas. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de transmissão marca *JEOL* modelo *JEM 200C*

Esta técnica consiste na análise das imagens formadas pelos elétrons que atravessam a amostra. De acordo com o contraste na imagem, caracterizado pelas intensidades dos feixes transmitido e incidente na amostra, pode-se realizar uma análise morfológica da mesma. Através da análise do tipo de espalhamento (imagem de difração) é possível uma caracterização cristalográfica.

A preparação das amostras selecionadas para esta análise, obedeceu a seguinte metodologia:

a) Dispersão do pó em água destilada.

b) Deposição do pó em substrato polimérico recoberto com carbono.

Para a interpretação dos espectros de difração eletrônica foi utilizado o programa de identificação de fases *DIFPAT*<sup>(26)</sup>.

### **2.6.5. Fluorescência de raios-X.**

Análises por fluorescência de raios-X foram realizadas para a determinação qualitativa e quantitativa das impurezas presentes nas amostras de palha de arroz pirolizadas em fornos de microondas, de indução e elétrico.

Esta técnica de análise consiste na separação das linhas de raios-X características, emitidas de cada elemento, quando um feixe de raios-X incide na amostra. Esta separação é feita através de um analisador multicanal, no caso de um espectro de energia, ou através de um cristal, formando um espectro de comprimentos de onda.

O equipamento utilizado foi um espectômetro de raios X marca *RIGAKU* modelo *RLX 3000*.

Foram obtidos espectros qualitativos das impurezas e uma análise quantitativa para os elementos Ca e K.

### **2.6.6. Granulometria por laser.**

A granulometria por laser baseia-se na análise dos diâmetros de anéis de difração gerados por feixes de laser que incidem em partículas dispersas em água destilada.

Esta técnica foi utilizada para a determinação da distribuição do tamanho de partículas das amostras calcinadas em forno de microondas e de indução. Foi utilizado um granulômetro marca *CILAS* modelo *1064*.

A preparação das amostras para esta análise foi realizada de acordo com a seguinte metodologia:

- a) Dispersão de aproximadamente 100 mg de amostra em 10 ml de água destilada.
- b) Desaglomeração da amostra em ultrassom durante 3 min.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

A Figura 3.1 mostra um espectro termogravimétrico típico da palha de arroz *in natura*, obtido na faixa de temperatura de 25°C a 700°C, em ar (fluxo de 1 l/min.), com taxa de aquecimento de 10°C/min.

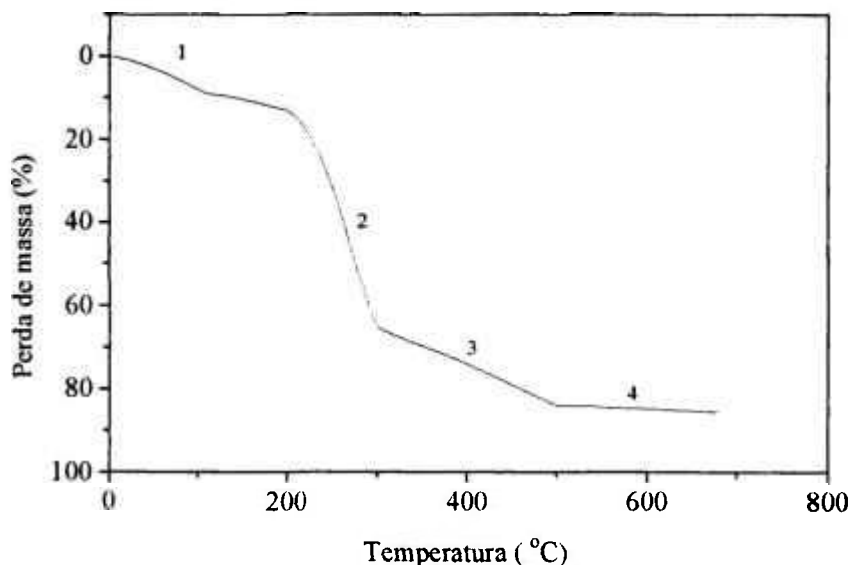


Fig. 3.1 - Espectro TG da palha de arroz *in natura*.

Basicamente o espectro apresenta 4 regiões distintas. A região 1 corresponde à perda de moléculas de água em torno de 100°C, que representa cerca de 3,7% da massa inicial. A região 2 corresponde à liberação de matéria volátil (decomposição de cadeias orgânicas e açúcares) que representa aproximadamente 31% da massa residual e ocorre a partir de 200°C. A região 3 indica o processo de descarbonização da palha, que ocorre através da perda de carbono livre e tem início em torno de 300°C, sendo acentuada até aproximadamente 500°C, equivalendo a 14% da massa. A partir dessa temperatura, a perda de massa também está relacionada à oxidação de carbono

de forma menos acentuada, até atingir 700°C. Essa etapa representa cerca de 5% em perda de massa. A massa residual é constituída basicamente de sílica amorfa. Esse resultado mostra o potencial da palha de arroz como material de partida para a obtenção de matéria-prima cerâmica do tipo SiC, sílica amorfa e  $\alpha$ -cristobalita, pois contém uma razão C/SiO<sub>2</sub> que pode ser adequada<sup>(27,28)</sup> para a ocorrência das reações que formam esses compostos.

### 3.1 Calcinação em forno de microondas.

As Figuras 3.2a) e 3.2b) mostram espectros termogravimétricos obtidas em amostras de palha de arroz previamente calcinadas a 800°C em atmosfera de nitrogênio, em forno de microondas e em forno elétrico respectivamente. As análises foram realizadas em ar, com taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura de 20°C a 700°C.

A região em torno de 100°C corresponde à perda de moléculas de água retidas pelas amostras.

Observa-se no espectro da Figura 3.2a) que a partir de aproximadamente 450°C até 700°C ocorre uma perda de massa de 34,43%, que corresponde à descarbonização da amostra. A perda de massa da região correspondente na curva da Figura 3.2b) foi de 42,48%. Esses resultados indicam que há uma perda maior de carbono durante a calcinação da palha de arroz em microondas, provavelmente ocasionado pela maior concentração de oxigênio no sistema, promovendo a reação com os átomos de carbono da amostra, formando CO/CO<sub>2</sub> e conseqüentemente diminuindo a concentração de carbono.

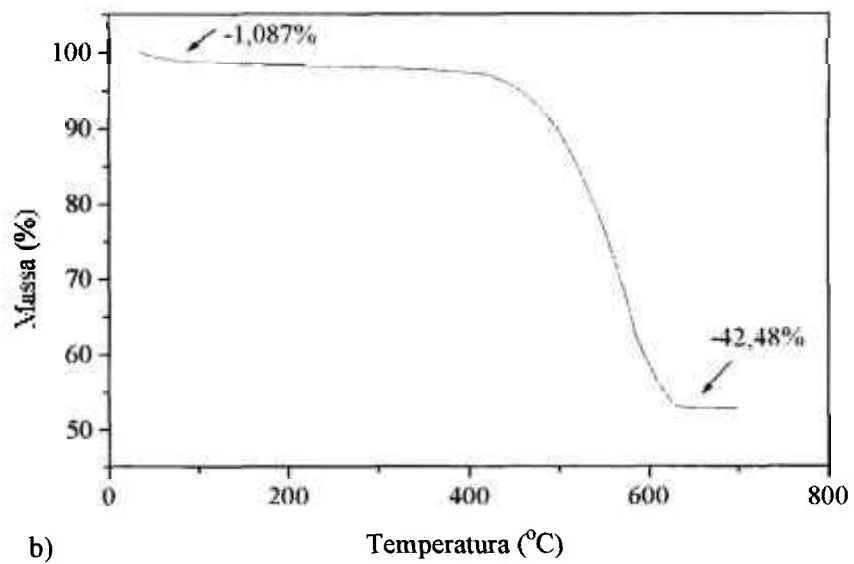
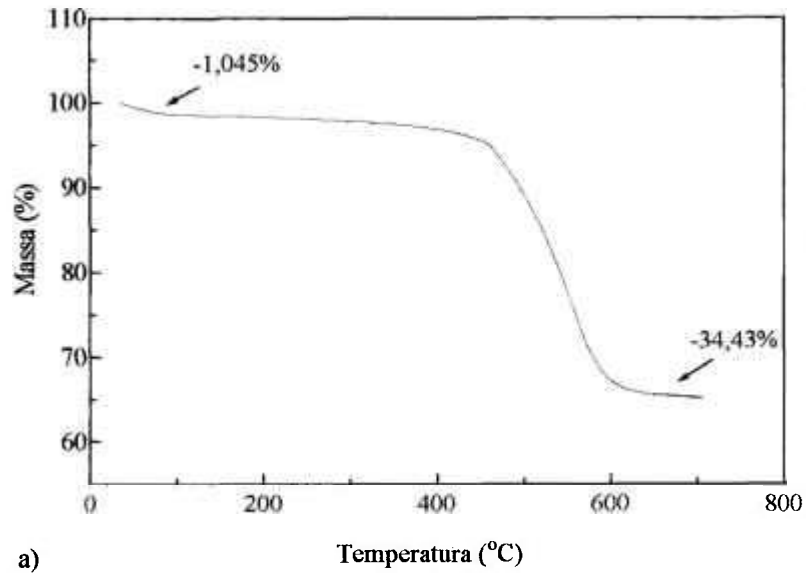


Fig 3.2 - Curvas TG de palha de arroz calcinada em: a) microondas e b) forno elétrico.

As Tabelas 3.I e 3.II mostram as temperaturas em que as perdas de massa ocorrem durante o aquecimento das amostras.

Tabela 3.I - Temperaturas de início das principais etapas e respectivas perdas de massa em amostras aquecidas em microondas.

Temperatura (°C)	Perda de massa (%) final
80 (perda de água)	1,0
432 (perda de carbono)	34,5

Tabela 3.II - Temperaturas de início das principais etapas e respectivas perdas de massa em amostras aquecidas em forno elétrico.

Temperatura (°C)	Perda de massa (%) final
80 (perda de água)	1,1
432 (perda de carbono)	42,5

Não foi observada mudança nas temperaturas de *onset* entre as duas amostras.

A Figura 3.3 mostra os difratogramas de raios-X correspondentes às amostras de palha de arroz, sem tratamento químico, calcinadas em fornos de microondas e elétrico. As temperaturas de calcinação nos dois tipos de processamento foram de 800°C durante 30 min em ar.

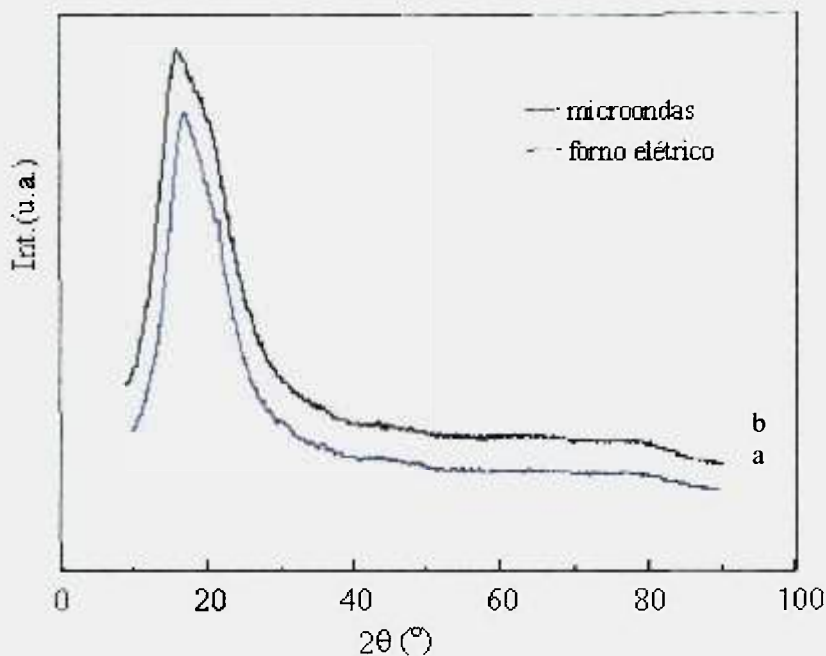
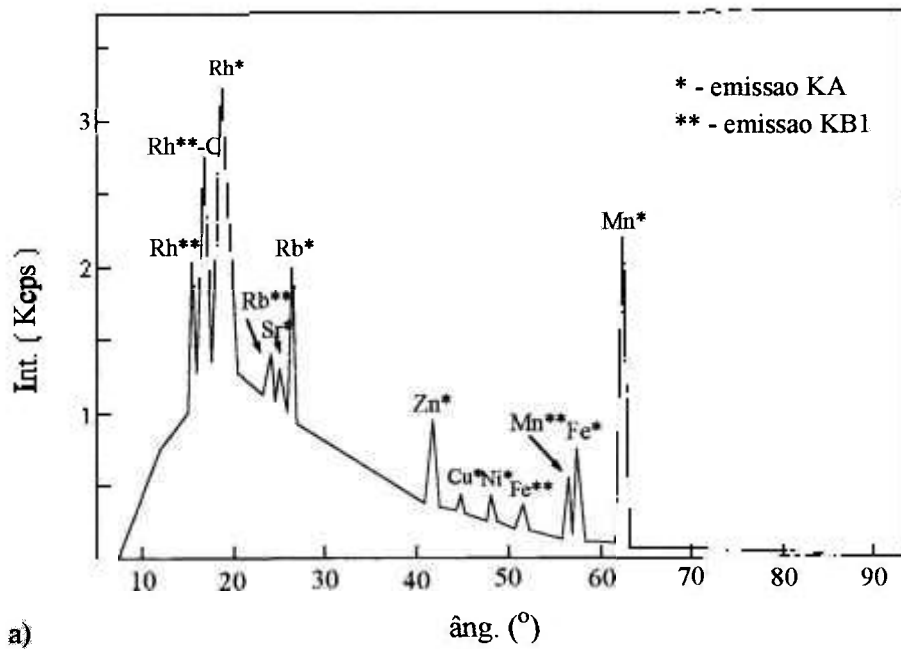


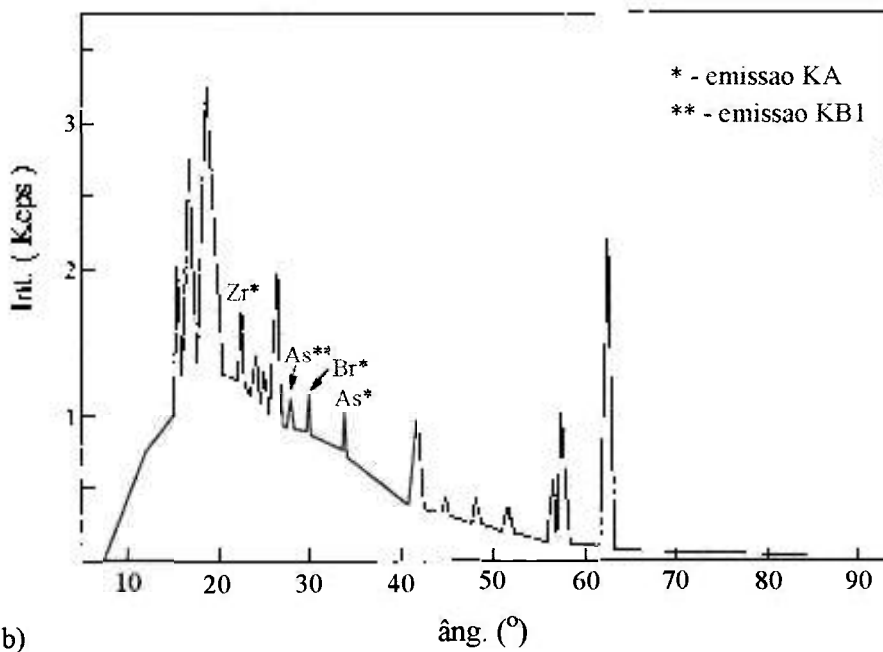
Fig. 3.3 - Difrátogramas de raios-X de amostras calcinadas em: a) microondas e b) forno elétrico. (T=800°C).

Observa-se que as amostras apresentam somente fases amorfas correspondentes à sílica. O elemento carbono, inicialmente presente, provavelmente reagiu com oxigênio da atmosfera de trabalho, formando CO/CO<sub>2</sub>, restando somente cinzas constituídas principalmente de sílica amorfa. Os resultados das análises realizadas para a detecção dos outros constituintes serão apresentados a seguir.

A Figura 3.4 mostra o espectro obtido por fluorescência de raios-X, e a identificação dos elementos minoritários presentes nas cinzas obtidas após a queima em forno elétrico, Fig. 3.4a), e em microondas, Fig. 3.4b).



a)



b)

Fig. 3.4 - Espectro de fluorescência de raios-X das cinzas resultantes após queima em: a) forno elétrico. b) forno de microondas.

A Tabela 3.III apresenta as concentrações de K e Ca presentes nas cinzas obtidas após a queima da palha de arroz em fornos de microondas e elétrico. Essas concentrações também foram obtidas através de uma análise quantitativa por fluorescência de raios-X.

Tabela 3.III: Teores de K e Ca nas cinzas obtidas em microondas e em forno elétrico.

	MICROONDAS	FORNO ELÉTRICO
Elemento	Teor (% em massa)	Teor (% em massa)
K	5,831	5,758
Ca	1,307	1,268

Observa-se, na Figura 3.4b) a presença dos elementos zircônio, bromo e arsênio, além dos elementos já indicados na Figura 3.4a) e que estão presentes como impurezas (exceto o elemento Rh, que é proveniente do tubo de raios-X). Os elementos Zr, Br e As estão provavelmente sob a forma de óxidos e são provenientes da degradação do cadinho de porcelana utilizado durante a calcinação em microondas. Não observou-se uma diferença significativa entre os teores de K e Ca com relação à sílica obtida pelos dois métodos, como mostra a Tabela 3.III, o que indica que a radiação de microondas não interfere na volatilização desses elementos na temperatura de calcinação das amostras.

A Figura 3.5a mostra a variação da temperatura da palha de arroz em função do tempo de exposição à microondas.

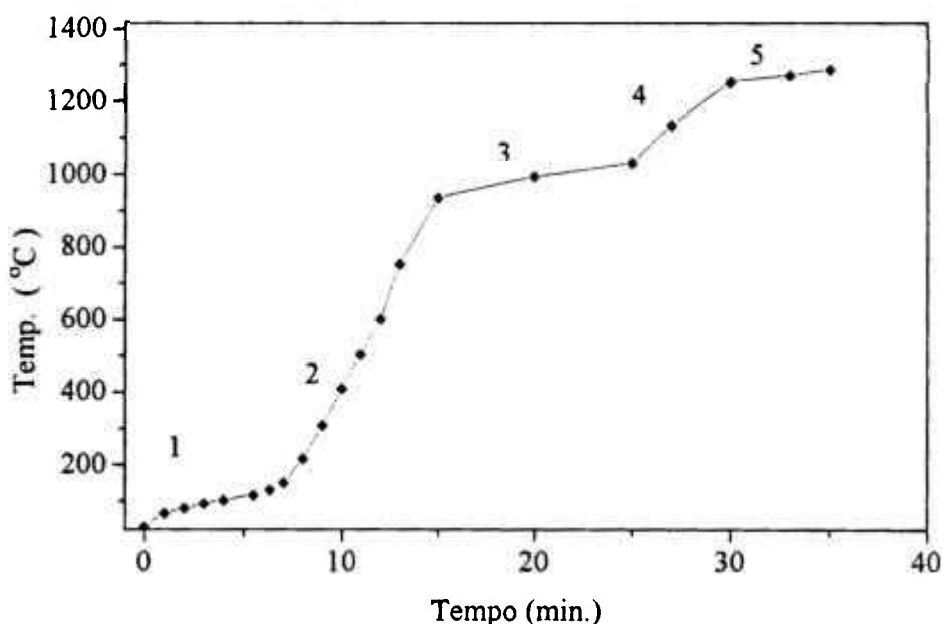


Fig. 3.5a - Variação da temperatura da palha em função do tempo de exposição.

Observa-se que há cinco etapas no perfil de aquecimento da palha. O comportamento da região 1 está relacionado à liberação de água e ao início da decomposição das cadeias orgânicas, na qual a amostra absorve a energia de microondas, utilizando-a em reações internas, sem provocar um aumento substancial da temperatura. Com a liberação total dessa matéria, a composição restante da palha continua a absorver energia, causando um aumento da temperatura na região 2.

Acima de 900°C, a taxa de aquecimento diminui, mantendo-se constante durante aproximadamente 10 minutos - estágio 3. Supõe-se que esse comportamento esteja associado à transformação de fase da sílica amorfa em  $\alpha$ -cristobalita. No estágio 4, observa-se uma elevação mais pronunciada da temperatura e está relacionado à formação de SiC. A partir de 1250°C, a taxa de aquecimento volta a diminuir - estágio 5. Supõe-se que esse comportamento esteja associado à recristalização do SiC. A diferença entre as inclinações das

curvas nos estágios pode ser atribuída às diferentes constantes dielétricas das fases presentes em cada faixa de temperatura.

A região 2 da Figura 3.5a) mostra o auto-aquecimento de um material supostamente constituído de SiO<sub>2</sub> e C. A partir dos dados da literatura para o SiO<sub>2</sub>, pode-se calcular a relação  $\text{tg}\delta / \epsilon_{\text{mat}}'$  e compará-la com os resultados experimentais aplicados à equação (18). A tabela 3.IV mostra os valores de  $\text{tg}\delta$  e  $\epsilon_{\text{mat}}'$  do SiO<sub>2</sub>, disponíveis na literatura.

Tabela 3.IV: Valores de  $\text{tg}\delta$  e  $\epsilon_{\text{mat}}'$  do SiO<sub>2</sub>.

$\text{tg}\delta_{\text{SiO}_2}$ ( $f = 10^{11}$ Hz)	$\epsilon_{\text{SiO}_2}'$ ( $f = 10^8 - 10^{11}$ Hz)
0,008 - 0,01	4,0 - 5,0

O valor de  $\epsilon_{\text{SiO}_2}'$  para frequência de  $10^9$  Hz pode ser estimado em  $\epsilon_{\text{SiO}_2}' = 4,5$ , já que  $\epsilon_{\text{mat}}'$  aumenta com a frequência<sup>(20)</sup>. Como a variação de  $\text{tg}\delta$  com a temperatura é maior para frequências mais baixas<sup>(15)</sup>, a aproximação  $\text{tg}\delta = 0,01$  é válida.

Assim:

$$\text{tg}\delta_{\text{SiO}_2} / \epsilon_{\text{SiO}_2}' = 0,0022$$

Adotando-se o valor médio da capacidade térmica  $C_T = 2,6$  J/K, para a faixa de temperatura medida<sup>(29)</sup> e a partir da taxa de aquecimento determinada experimentalmente na Figura 3.5a) ( $\Delta T/\Delta t = 1,7$  K/s, obtida por ajuste linear dos pontos experimentais da região 2) a relação  $\text{tg}\delta / \epsilon_{\text{mat}}'$  é estimada em:

$$(\text{tg}\delta / \epsilon_{\text{mat}}') = 0,0049$$

Portanto o valor experimental da relação  $\text{tg}\delta / \epsilon_{\text{mat}}'$  é o dobro do valor estimado com os dados da literatura.

Efetuada-se o cálculo inverso, a partir de  $(\text{tg}\delta_{\text{SiO}_2} / \epsilon_{\text{SiO}_2}')$ , pode-se obter a taxa de aquecimento teórica para o caso de  $\text{SiO}_2$ :

$$(\Delta T / \Delta t)_{\text{SiO}_2} = 0,8 \text{ K/s}$$

A Figura 3.5b) mostra comparativamente as curvas de aquecimento experimental e teórica.

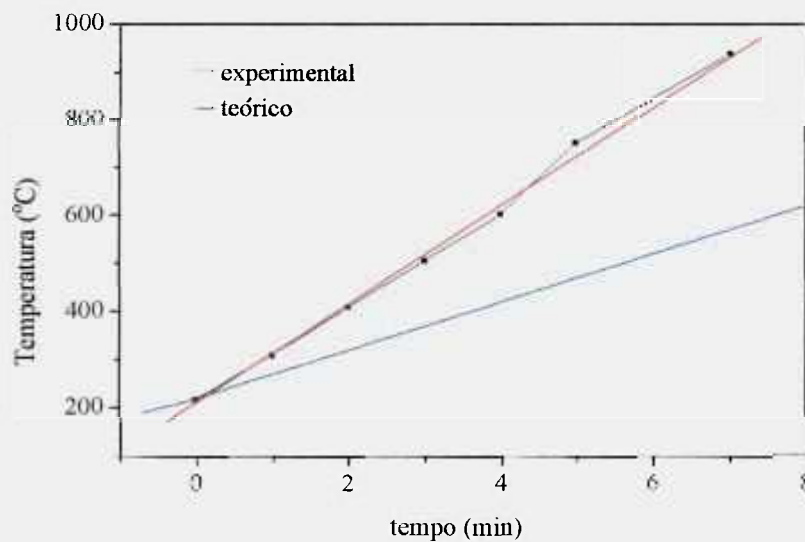


Fig. 3.5b) - Comparação entre as taxas de aquecimento experimental (obtida por regressão linear dos pontos da região 2 da Fig.3.5a) e teórica (calculada através de dados da literatura para  $\text{SiO}_2$ ).

A diferença entre as taxas de aquecimento teórica e experimental deve-se ao fato de que a composição do material é uma mistura C/ $\text{SiO}_2$ . Como a constante dielétrica do carbono é maior do que a da sílica,  $\epsilon_c' > \epsilon_{\text{SiO}_2}'$  ( $\epsilon_c' \sim 7$ )<sup>(29)</sup>, então:  $(\text{tg}\delta_c / \epsilon_c') > (\text{tg}\delta_{\text{SiO}_2} / \epsilon_{\text{SiO}_2}')$ . Através da equação (19) pode-se estimar a constante dielétrica da mistura C/ $\text{SiO}_2$ , que mostra que  $\epsilon_{\text{mist}}' > \epsilon_{\text{SiO}_2}'$ , já que a fração volumétrica do carbono é maior do que a da sílica

$(V_c \cong 3V_{SiO_2})^{(24)}$ . Desta forma, pela equação (12), para a mesma frequência:  $(\Delta T/\Delta t)_{mistura} > (\Delta T/\Delta t)_{SiO_2}$ , como observado.

A figura 3.6 mostra o difratograma de raios-X dessa amostra, após atingir a temperatura de 1380°C e ser resfriada inercialmente à temperatura ambiente.

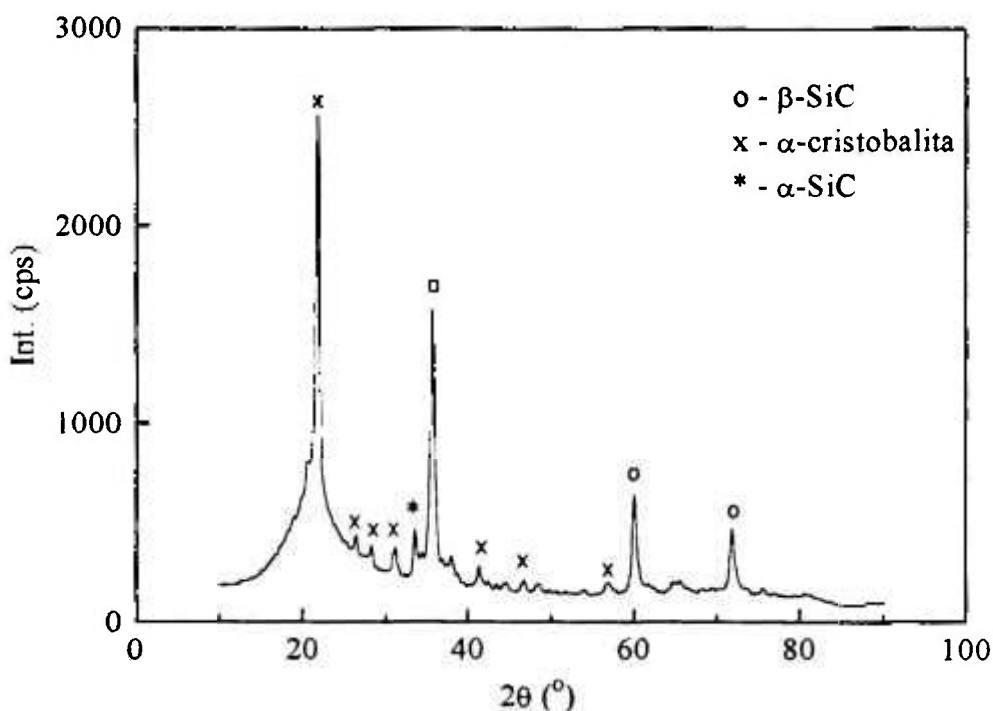


Fig. 3.6 - Difratograma de raios-X de uma amostra de palha de arroz pirolizada em microondas. (T=1380°C , t=35min-duração total do ciclo.)

O difratograma mostra que houve tanto a formação de SiC quanto a cristalização de SiO<sub>2</sub> na forma α-cristobalita. Essa amostra foi pirolizada mantendo-se apenas a atmosfera composta de gases liberados pelo próprio material durante a queima, até atingir a temperatura de 900°C. Após isso, foi adicionado um fluxo de argônio, até a temperatura atingir 1380°C.

A Tabela 3.V mostra o resultado de uma análise semiquantitativa obtida por fluorescência de raios-X (WDXRF), que indica os principais elementos minoritários presentes nesta amostra.

Tabela 3.V - Análise semi-quantitativa de fluorescência de raios-X da amostra pirolizada em forno de microondas nas seguintes condições: T=1380°C e t=35min (duração do ciclo).

Elemento	% em massa
P	0,070
S	0,045
Mn	0,053
Fe	0,029
Cl	0,023
Al	0,010
Mg	0,010
Ni	0,009
Zn	0,004
Rb	0,003
Ca	0,003
K	0,003

Observa-se que tanto a concentração de Ca quanto de K são inferiores em relação ao material obtido em microondas à temperatura de 800°C, como mostrado na Tabela 3.I. Esta redução está relacionada à perda desses elementos por evaporação, ou pela dissociação dos óxidos ou silicatos formados por esses elementos e posterior evaporação durante a calcinação da palha de arroz. A temperatura de ebulição do K é 760°C e a de dissociação do  $\text{KO}_2$  é aproximadamente 380°C<sup>(29)</sup>. Portanto para temperaturas na faixa de 1000°C a 1400°C, utilizada no presente trabalho, espera-se uma concentração relativamente baixa desse elemento. No entanto, a temperatura de ebulição do

Ca é  $1484^{\circ}\text{C}$  <sup>(27)</sup>, o que sugere que para temperaturas acima de  $900^{\circ}\text{C}$ , esse elemento ou seus compostos passem a absorver mais microondas, fazendo com que a temperatura atingida localmente seja suficientemente alta para que ocorra sua evaporação.

### 3.1.1. Obtenção de $\alpha$ -cristobalita.

A Figura 3.7 mostra os difratogramas de raios-X obtidos a partir de amostras de palha de arroz calcinadas em microondas à temperaturas médias de  $1315^{\circ}\text{C}$ , durante intervalos de tempo que variaram de 10 min a 25 min em atmosfera constituída pelos próprios gases liberados durante a decomposição da palha.

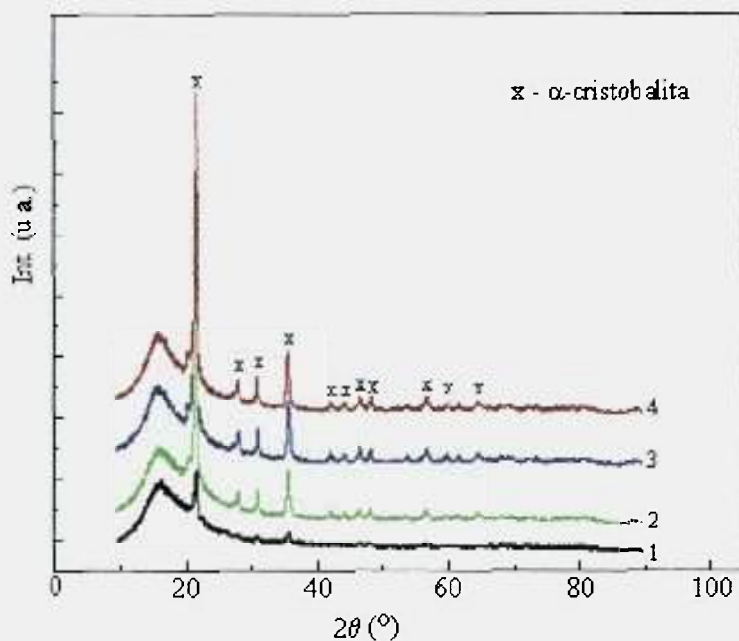


Fig.3.7 - Difratogramas de raios-X de amostras de palha de arroz calcinadas em microondas a temperaturas médias de  $1315^{\circ}\text{C}$ , em diferentes intervalos de tempo; 1-10 min; 2-15 min; 3-20 min; 4-25 min.

Observa-se que o processo de cristalização já ocorre no intervalo de 10 min. À medida em que o tempo de calcinação aumenta, a intensidade relativa dos picos de difração correspondentes às fases cristalinas também aumenta. Nestas amostras somente foram detectados picos de difração correspondentes à  $\alpha$ -cristobalita, além do halo na faixa angular de  $10^\circ$  a  $20^\circ$ , característico de uma fase amorfa.

Para auxiliar a interpretação desses resultados em relação à influência da temperatura e do tempo de calcinação na cristalização de  $\alpha$ -cristobalita, foi determinada uma razão ( $F_s$ ) entre os principais picos dos difratogramas correspondentes à  $\alpha$ -cristobalita e a contagem de fundo. O valor de  $F_s$  não é a quantidade absoluta de  $\alpha$ -cristobalita presente em cada amostra, mas um valor que expressa comparativamente a concentração dessa fase, já que essa quantidade é diretamente proporcional à intensidade dos picos de difração<sup>(30)</sup>.

A Figura 3.8 mostra o valor  $F_s$  em função do tempo de calcinação.

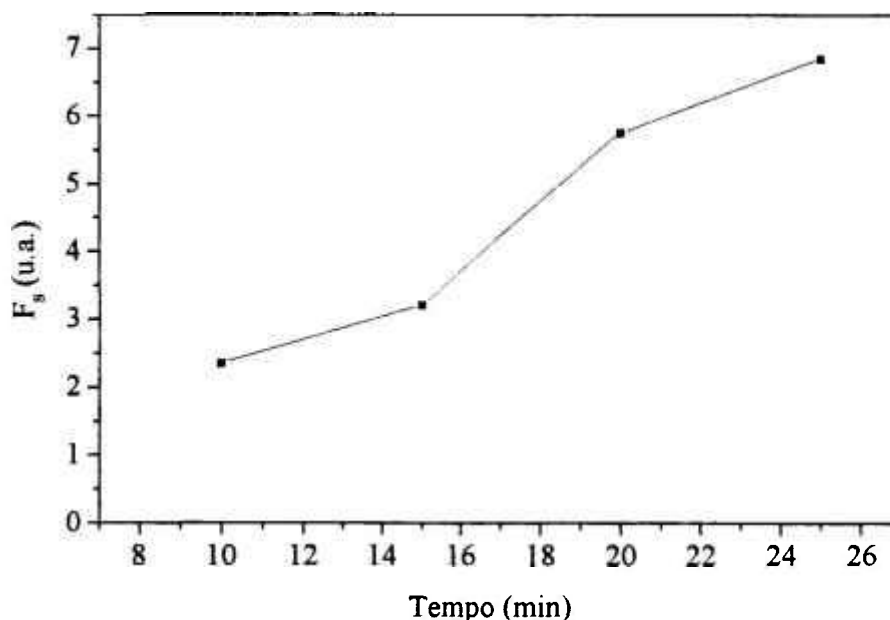


Fig. 3.8 - Valor  $F_s$  em função do tempo de calcinação. As calcinações das amostras foram realizadas na faixa de  $1310^\circ\text{C}$  a  $1320^\circ\text{C}$ .

A Figura 3.9 mostra o valor  $F_s$  em função da temperatura de calcinação. O tempo de calcinação foi fixado em 15 min.

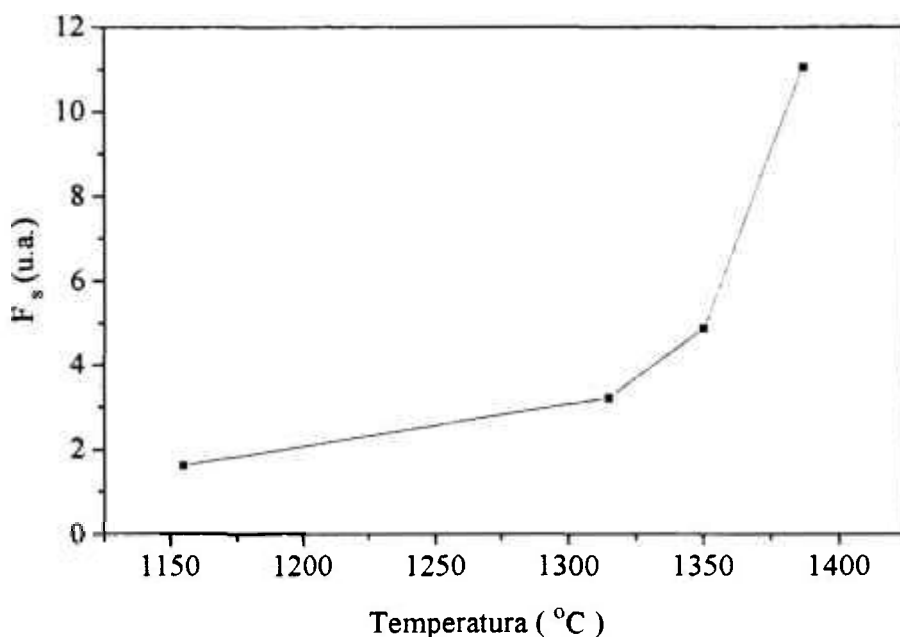


Fig. 3.9 - Valor  $F_s$  em função da temperatura de calcinação.

Observa-se que a cristalização da fase  $\alpha$ -cristobalita se torna bastante acentuada para temperaturas acima de  $1300^{\circ}\text{C}$  e tempos acima de 10 min. Para tempos inferiores a 10 min, apenas fases amorfas foram observadas.

### 3.1.2. Obtenção de SiC.

A Figura 3.10 mostra o difratograma de raios-X de uma amostra de palha de arroz calcinada durante 15 min em atmosfera de argônio com fluxo de

3 l/min em forno de microondas. Esta amostra atingiu a temperatura máxima de 1256°C.

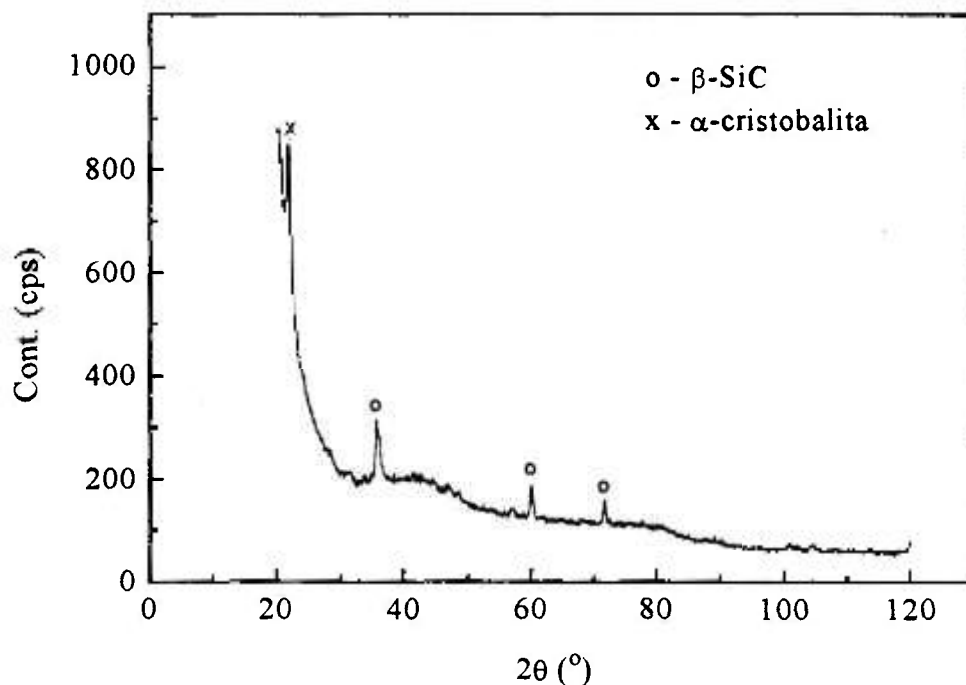


Fig. 3.10 - Difratograma de raios-X de uma amostra de palha de arroz pirolizada a 1256°C; 15 min;  $\phi_{Ar}$  = 3 l/min, em forno de microondas.

Observa-se no difratograma que houve somente a cristalização da fase SiC, o que mostra a predominância da reação (3) durante o processamento da palha nessas condições.

A Figura 3.11 mostra os difratogramas de raios-X obtidos a partir de amostras de palha de arroz pirolizadas em diferentes temperaturas em forno de microondas, em atmosfera de argônio. O tempo de pirólise (em cada temperatura) foi fixado em 35 minutos.

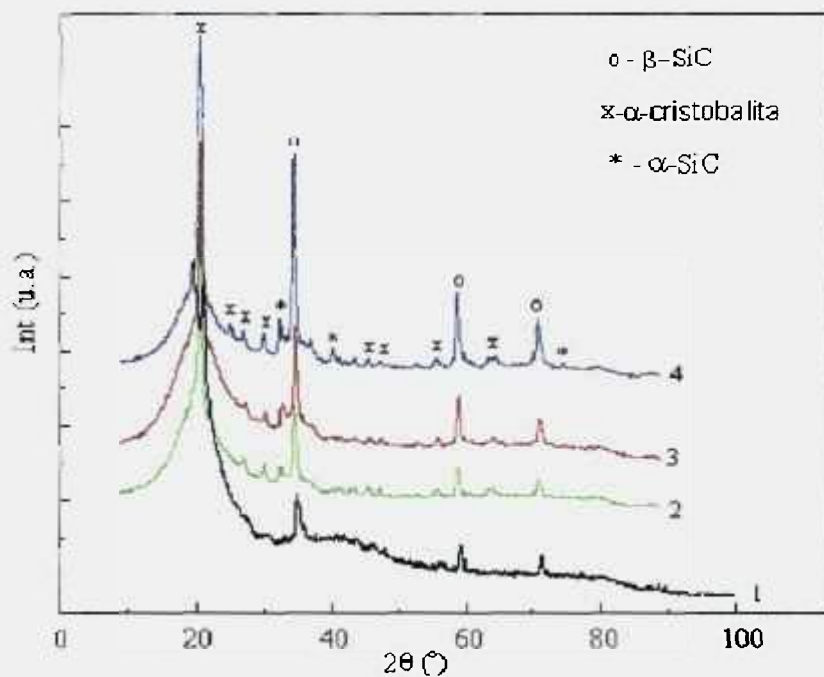


Fig. 3.11 - Difratomogramas de raios-X de amostras de palha de arroz pirolizadas em microondas em atmosfera de argônio, durante 35 min à temperaturas de: 1) 1060°C ;2) 1223°C ;3) 1370°C e 4) 1395°C.

Observa-se nessa figura que além da cristalização da fase SiC, houve também a cristalização da fase  $\alpha$ -cristobalita. Supõe-se que o intervalo de tempo tenha sido suficientemente longo para permitir a formação dessa fase.

Observa-se também, nos mesmos espectros, picos de difração correspondentes à fase  $\alpha$ -SiC a partir de 1223°C. Os mecanismos de transformação das fases  $\beta$  e  $\alpha$  do SiC têm sido estudados em diversos trabalhos e tem-se observado a predominância da forma  $\beta$ -SiC; no entanto, a forma  $\alpha$ -SiC está sempre presente e sua quantidade depende da temperatura e/ou tempo de processamento<sup>(31)</sup>.

A Figura 3.12 mostra o difratograma de raios-X de uma amostra de palha de arroz pirolizada em microondas durante 20 min em atmosfera de argônio à temperatura de 1385°C.

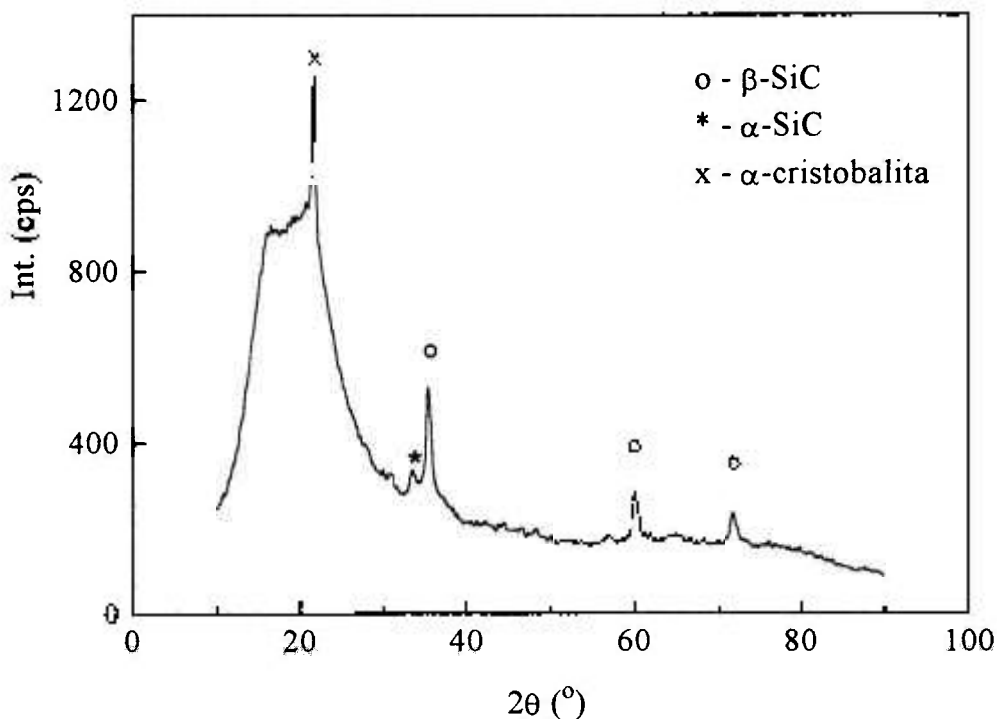


Fig. 3.12 - Difratoograma de raios-X de uma amostra de palha de arroz pirolizada em microondas em atmosfera de argônio, durante 20min. A temperatura máxima dessa amostra foi de 1385°C.

Observa-se neste difratograma picos correspondentes à fase SiC, sendo observadas as formas  $\alpha$ -SiC e, em quantidade majoritária,  $\beta$ -SiC, além de um pico correspondente à fase  $\alpha$ -cristobalita. Esse resultado mostra que a reação (3) é predominante durante o processamento da palha nessas condições. A redução do tempo aparentemente reduziu a cristalização de  $\alpha$ -cristobalita. Observa-se ainda, na faixa angular de 10° a 30°, o aparecimento de um halo característico da sílica amorfa.

A Figura 3.13 mostra o difratograma de raios-X de uma amostra de palha de arroz pirolizada em microondas durante 15 min em atmosfera de argônio e à temperatura máxima de 1445°C.

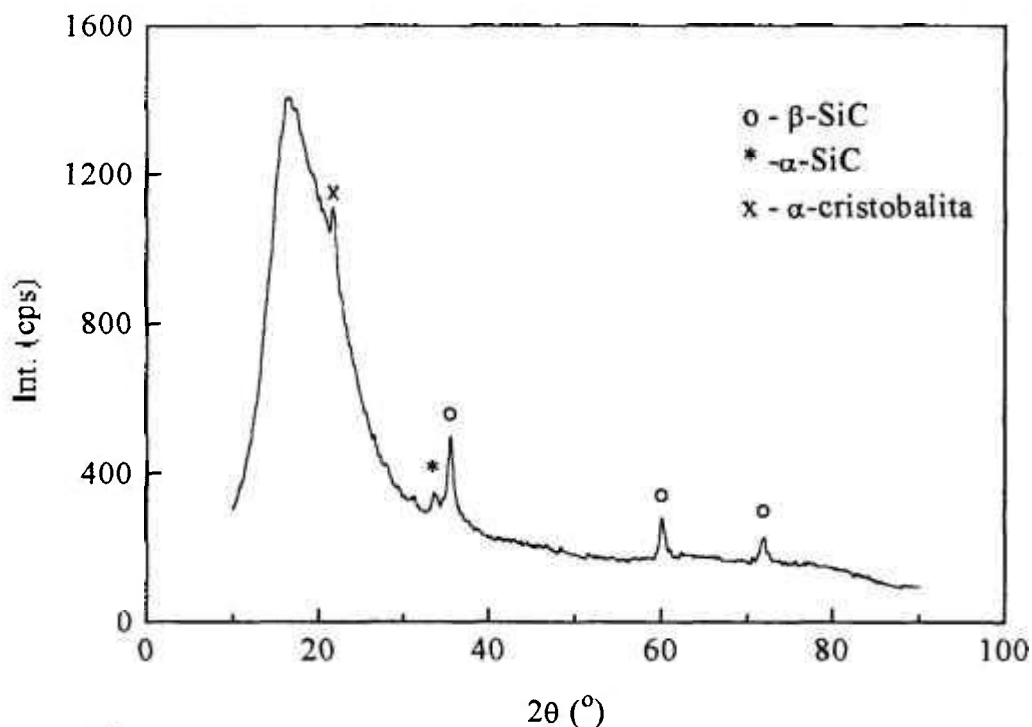


Fig. 3.13 - Difratoograma de raios-X de uma amostra de palha de arroz pirolizada em microondas em atmosfera de argônio, durante 15min à temperatura de 1445°C.

Essa figura mostra que, como no difratograma apresentado na Figura 3.12, apenas um pico correspondente à  $\alpha$ -cristobalita foi observado. O restante das fases cristalinas observadas correspondem a SiC. Como na Figura 3.12, além da forma  $\beta$ -SiC, observa-se um pico de difração correspondente à  $\alpha$ -SiC.

Da mesma forma que a razão  $F_s$  foi calculada para se estabelecer uma correlação entre a concentração relativa de  $\alpha$ -cristobalita e os parâmetros de pirólise, a razão  $F_{SiC}$  entre os principais picos de difração do SiC, observados nos difratogramas das Figuras 3.12 e 3.13, e a contagem de fundo foi calculada para se estabelecer uma correlação da cristalização dessa fase e a temperatura e tempo de pirólise.

A Figura 3.14 mostra o valor  $F_{SiC}$  em função da temperatura e tempo de pirólise.

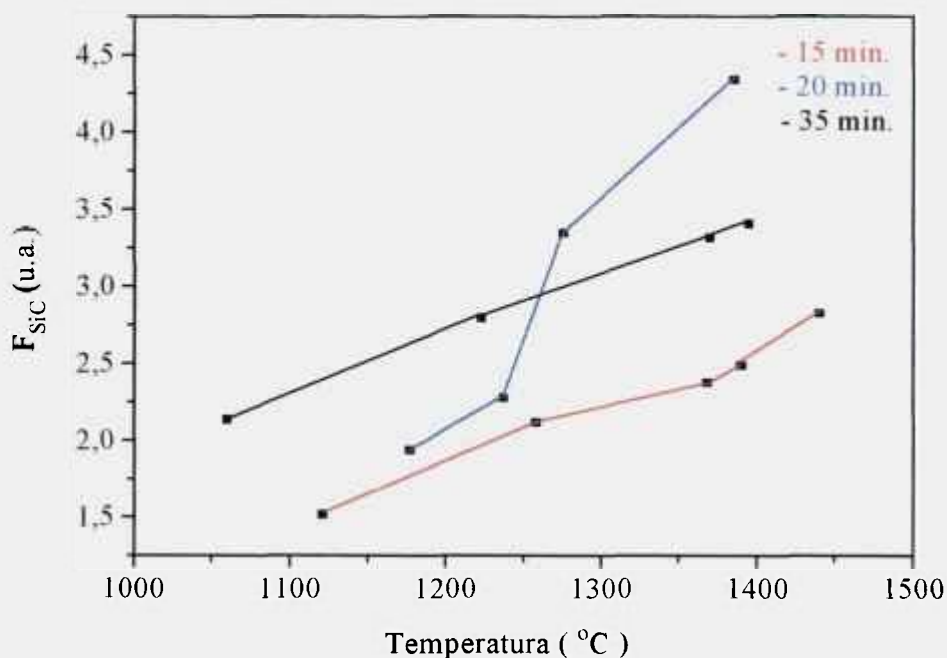


Fig. 3.14 -  $F_{SiC}$  em função da temperatura de pirólise, para diferentes tempos.

Observa-se que a formação de SiC aumenta em função da temperatura, mantendo-se o intervalo de tempo fixo. Observa-se ainda que, para o tempo de pirólise mais longo (35 min), a temperatura máxima foi  $1395^{\circ}C^*$ . Esse fato é explicado considerando que a amostra se cristaliza também na forma  $\alpha$ -cristobalita, o que altera o grau de absorção de microondas, diminuindo-a, em função da menor constante dielétrica da mistura de fases  $SiC+SiO_2+\alpha$ -cristobalita - equação (19). Para tempos de 15 min e 20 min, as temperaturas máximas atingidas foram  $1440^{\circ}C^*$ , e  $1385^{\circ}C$ , respectivamente. A taxa de formação de SiC foi maior para tempos de calcinação de 20 min e temperaturas acima de  $1250^{\circ}C$ . Isto pode ser explicado pelo fato dessas amostras terem mais tempo para completar a reação (3). Para intervalos de tempo de 15 min, e

\* Para temperaturas abaixo da máxima atingida, utilizou-se um programa de controle da potência, variando-a de 70% a 90%, de modo a manter a temperatura no patamar desejado.

temperatura de 1400°C, a formação de SiC é menor do que para intervalos de tempo de 35min e temperaturas no intervalo de 1225°C a 1395°C, pois não há tempo suficiente para a completa formação de SiC. Observa-se ainda que a formação de SiC em intervalos de tempo de 35 min à temperatura de 1060°C é maior do que para intervalos de tempo de 15 min à temperatura de 1150°C, em virtude do tempo de calcinação ser menor.

Não foi observada a formação de SiC ou  $\alpha$ -cristobalita em amostras calcinadas em temperaturas inferiores a 1050°C ou em tempos inferiores a 10 min, sendo todas as amostras constituídas por sílica amorfa, apresentando um difratograma de raios-X com halo característico como mostrado na Figura 3.3.

### 3.2. Calcinação em forno de indução eletromagnética.

A Figura 3.15 mostra um difratograma de raios-X de uma amostra obtida a partir da calcinação da palha de arroz em forno de indução eletromagnética, mantendo-se uma atmosfera de nitrogênio com fluxo de 3 l/min. A temperatura de calcinação foi de 1200°C, mantida durante 20 minutos.

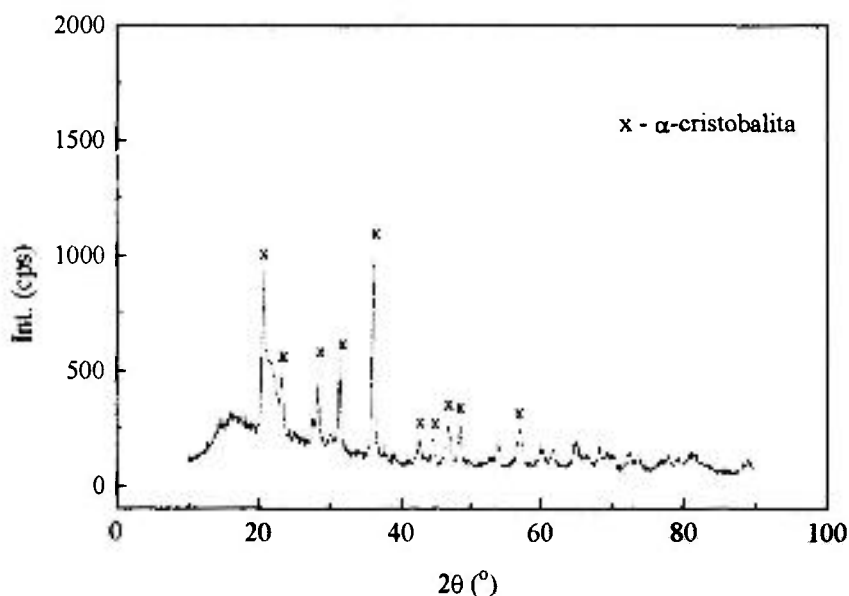


Fig. 3.15 -Difratograma de raios-X de uma amostra de palha de arroz calcinada a 1200°C durante 20min em atmosfera de nitrogênio, com fluxo:  $\phi_{Ar} = 3$  l/min, em forno de indução eletromagnética.

Observa-se que houve apenas a cristalização de  $\alpha$ -cristobalita. Observa-se ainda que a fase amorfa residual foi pequena em relação a quantidade de fase cristalina formada, evidenciando-se a eficiência desse processo de calcinação para a obtenção de  $\alpha$ -cristobalita.

A Figura 3.16 mostra o difratograma de raios-X de uma amostra obtida a partir da pirólise da palha de arroz em forno de indução eletromagnética, em atmosfera de argônio, com fluxo de 3 l/min. A temperatura de calcinação foi de 1315°C, mantida durante 20 min.

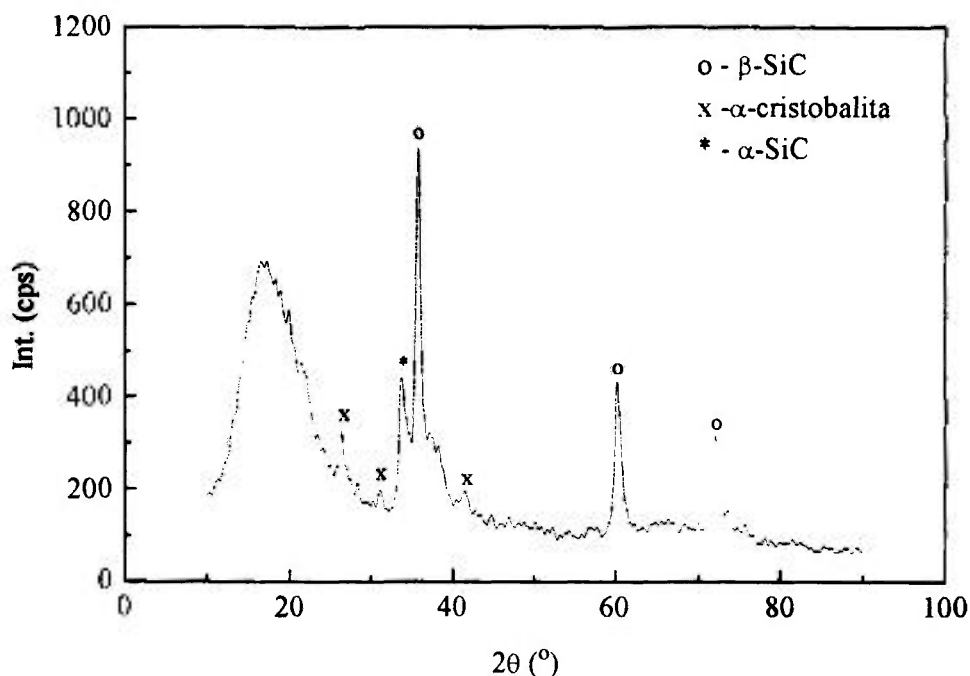


Fig. 3.16 -Difratograma de raios-X de uma amostra de palha de arroz pirolizada a 1315°C durante 20 min em atmosfera de argônio, com fluxo:  $\phi_{Ar} = 3\text{ l/min}$ , em forno de indução eletromagnética.

Observa-se que houve a formação tanto de SiC, nas formas  $\alpha$ -SiC e  $\beta$ -SiC, quanto de  $\alpha$ -cristobalita, além da presença de sílica amorfa.

A Figura 3.17 mostra o difratograma de raios-X de uma amostra obtida a partir da pirólise de palha de arroz em forno de indução eletromagnética, em

atmosfera de argônio, com fluxo de 3 l/min. A temperatura de pirólise foi de 1450°C, mantida durante 30 min.

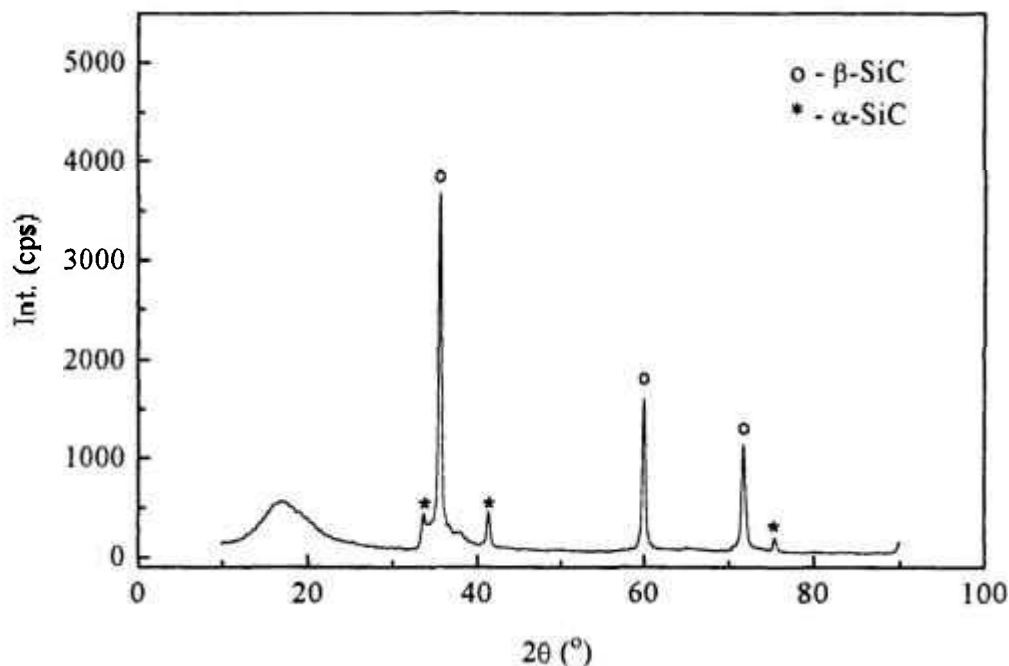


Fig. 3.17 -Difratograma de raios-X de uma amostra de palha de arroz pirolizada a 1450°C durante 30 min em atmosfera de argônio, com fluxo:  $\phi_{Ar} = 3$  l/min, em forno de indução eletromagnética.

Observa-se que houve a cristalização da fase  $\beta$ -SiC e que a amostra contém sílica amorfa residual em pequena quantidade, evidenciando um grande aproveitamento da mistura C/SiO<sub>2</sub> da palha de arroz na formação de SiC. Observa-se ainda o aparecimento de dois picos de difração adicionais, correspondentes à fase  $\alpha$ -SiC, embora a fase  $\beta$ -SiC seja predominante. Não detectou-se a presença de  $\alpha$ -cristobalita.

A formação de SiC em forno de indução está mais associada aos parâmetros tempo e temperatura de calcinação, do que com a absorção da radiofrequência por esse material. Isto pode ser explicado pelo fato da constante dielétrica do SiC ser muito pequena para essa faixa de frequência,

fazendo com que a absorção de r.f. seja praticamente desprezível. À medida em que o tempo e a temperatura de calcinação aumentam, a reação (3) se torna mais acentuada, em detrimento da cristalização da fase  $\alpha$ -cristobalita.

### 3.3. Caracterização microestrutural.

#### 3.3.1. Amostras expostas a microondas.

A Figura 3.18 apresenta micrografias\* obtidas por microscopia eletrônica de varredura de uma amostra calcinada em ar durante 20 min à temperatura média de 810°C em forno de microondas.

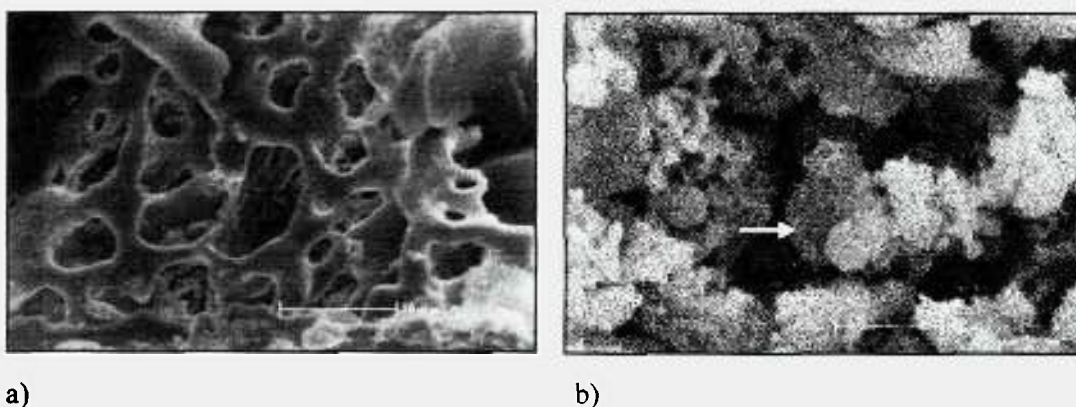


Fig. 3.18 - Micrografias obtidas por MEV de uma amostra calcinada em microondas à 810°C durante 20min em ar. As figuras a) e b) representam regiões distintas da mesma amostra.

Tendo em vista que fases cristalinas não foram detectadas nessas amostras por DRX (Fig. 3.3), observa-se na microestrutura somente a presença de sílica amorfa, caracterizada por partículas relativamente grandes (maiores que 15µm) com estrutura porosa (Fig. 3.18a) e por partículas com formatos complexos e com dimensões variadas (Fig. 3.18b). A Figura 3.19 apresenta o espectro obtido por análise por dispersão de energia de raios-X (EDS) da partícula indicada pela seta na Figura 3.18b). Esta partícula possui formato esférico, diferenciando-a das demais.

\* Todas as micrografias (obtidas por MEV e MET) apresentadas nesse trabalho têm, com relação à sua representatividade, caráter ilustrativo e complementar às outras técnicas de análise.

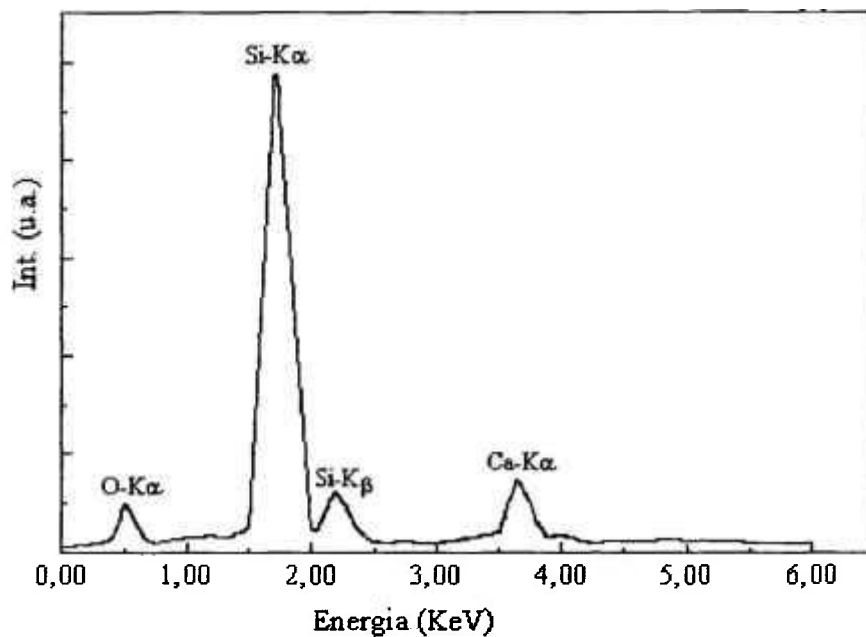


Fig.3.19 - EDAX da partícula indicada pela seta na Figura 3.18b.

Observa-se a presença do elemento cálcio, além de Si e O. O elemento Ca está provavelmente presente na forma de óxido e não deve ter sido eliminado durante o processo de calcinação, dado seu alto ponto de ebulição, ou seja, 1484°C para o elemento e 2850°C para o CaO.

A Figura 3.20 mostra a curva de distribuição de tamanho de partículas dessa amostra.

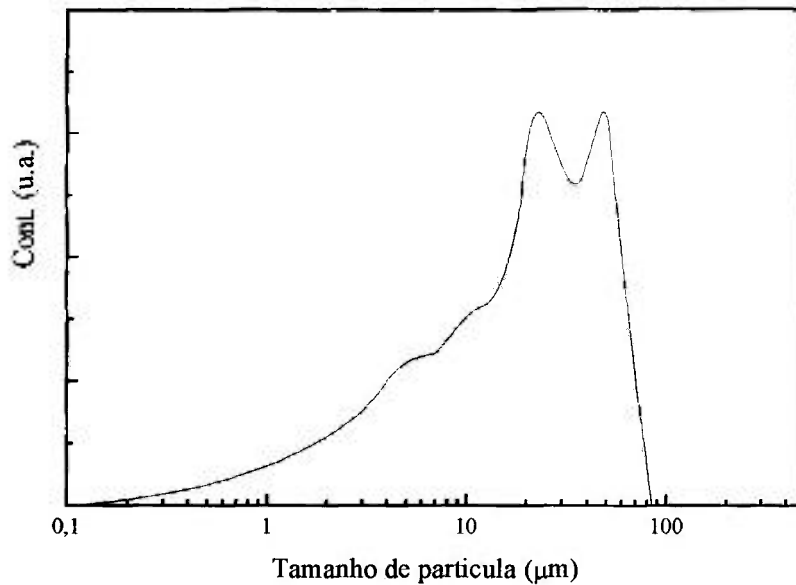


Fig. 3.20 - Distribuição do tamanho de partículas de uma amostra de palha de arroz calcinada em microondas à 810°C durante 20min em ar.

Observa-se que a curva aproxima-se de uma distribuição do tipo quadrimodal. Um pequeno número de partículas\* possui tamanho inferiores a 5 $\mu\text{m}$ . Em torno de 10 $\mu\text{m}$  é evidenciado um outro grupo de partículas. Na faixa de 20 $\mu\text{m}$  a 30 $\mu\text{m}$ , um grupo com número relativamente grande de partículas é observado e finalmente um grupo de partículas é encontrado na faixa de 40 $\mu\text{m}$  a 50 $\mu\text{m}$ . O tamanho médio de partícula calculado foi de 24,95 $\mu\text{m}$ .

A Figura 3.21 apresenta micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras de palha de arroz calcinadas durante intervalos de 10 min a 25 min e temperatura média de 1315°C, em forno de microondas em atmosfera constituída pelos próprios gases liberados durante a queima.

\* O termo mais apropriado seria aglomerado de partículas, tendo em vista que durante a preparação das amostras para as análises granulométricas (dispersão do pó na água e ultrassom) não ocorre separação total das partículas. Mesmo assim, como essas análises são comparativas e complementares às outras técnicas, os resultados continuam sendo válidos.

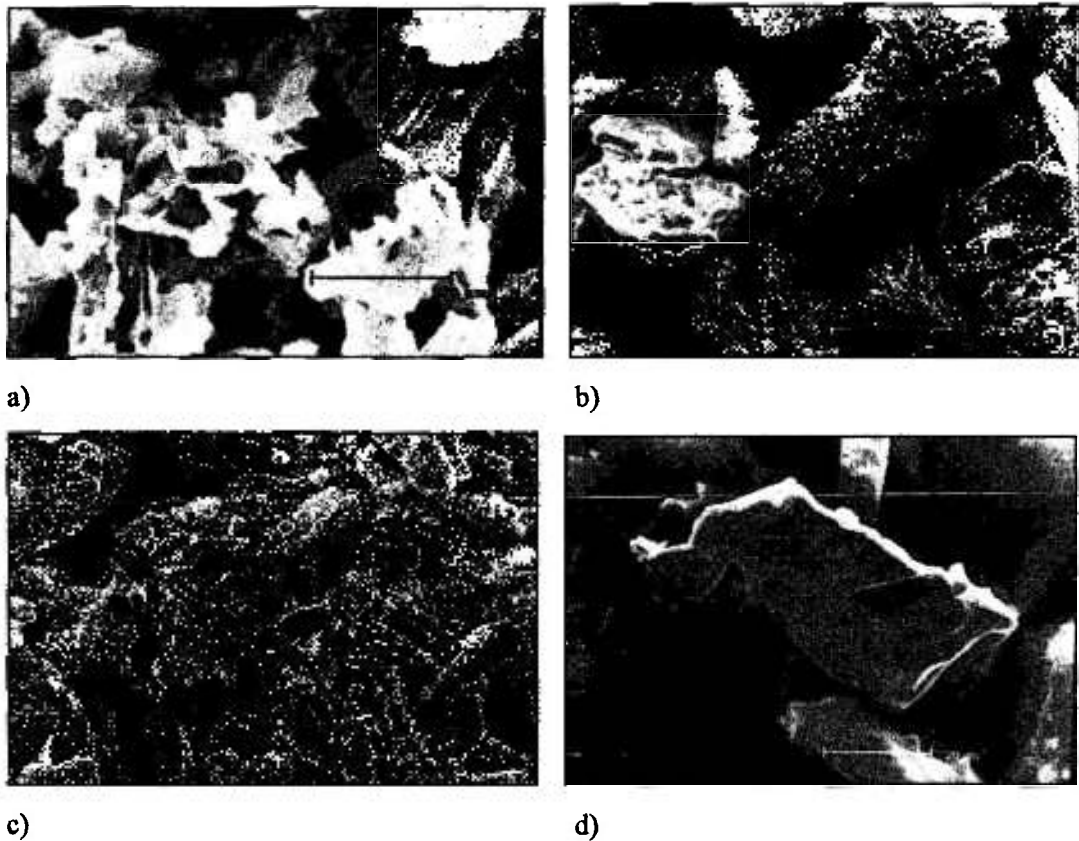


Fig.3.21.- Micrografias obtidas por MEV de amostras de palha de arroz calcinadas em microondas à 1315°C durante: a)10 min.; b)15 min.; c)20 min.; d)25 min.

Observa-se que entre as partículas que apresentam porosidade e formatos complexos, estão presentes partículas com formas bem definidas, de superfície aparentemente lisa e cantos retos em relação às demais. Na literatura<sup>(30)</sup>, partículas com estas características microestruturais têm sido identificadas como  $\alpha$ -cristobalita. Observa-se também que à medida em que o tempo de calcinação aumenta, a concentração de partículas com estrutura porosa e disformes diminui e a concentração de partículas com formatos bem definidos, de  $\alpha$ -cristobalita, aumenta, resultante do processo de cristalização, como mostrado nos difratogramas da Figura 3.7. Observa-se ainda que o tamanho médio de partículas se torna maior para tempos mais longos.

A Figura 3.22 mostra a distribuição do tamanho de partículas das amostras acima analisadas.

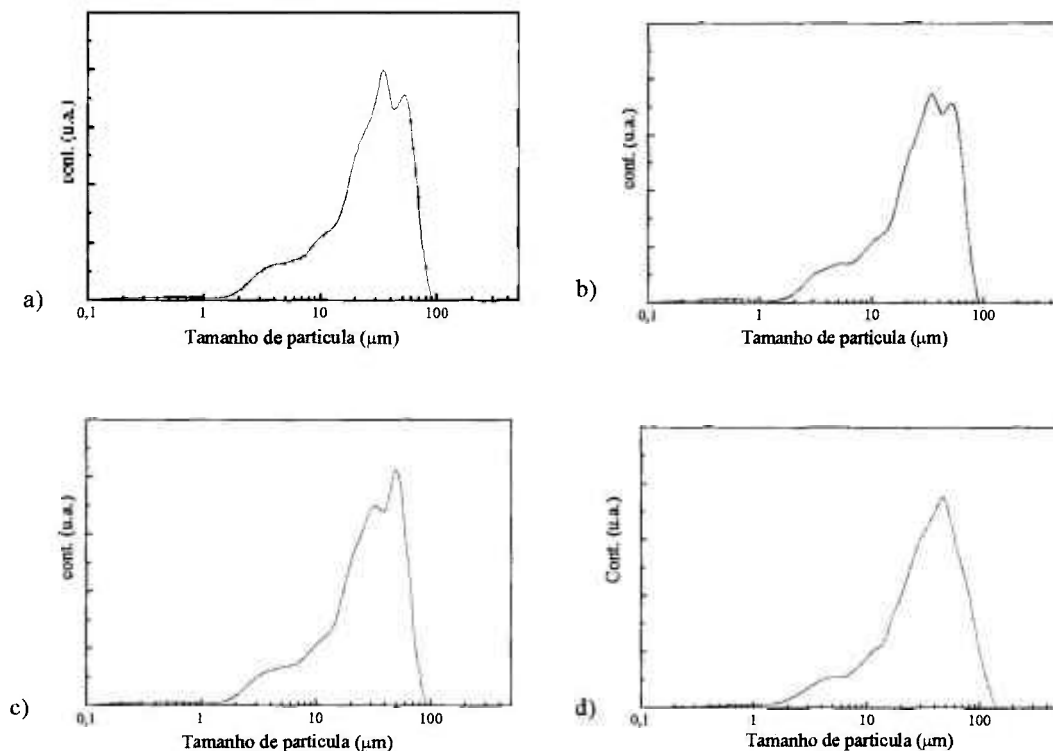


Fig. 3.22 - Distribuição do tamanho de partículas das amostras calcinadas em microondas em atmosfera constituída pelos gases liberados durante a degradação da palha de arroz nos intervalos de tempo de: a)10 min; b)15 min; c)20 min e d)25 min. ( $T = 1315^{\circ}\text{C}$ ).

Observa-se que as curvas a, b e c se aproximam de uma distribuição do tipo quadrimodal, sendo encontrados grupos de partículas na faixa de  $4\mu\text{m}$  a  $6\mu\text{m}$ , um grupo menos evidente com tamanhos próximos a  $10\mu\text{m}$ , um grupo de partículas com tamanhos na faixa de  $20\mu\text{m}$  a  $30\mu\text{m}$  e outro grupo bem definido de partículas com tamanhos na faixa de  $40\mu\text{m}$  a  $50\mu\text{m}$ . Observa-se também que à medida em que o tempo de calcinação é prolongado, as distribuições tendem à uma característica trimodal, sendo mantidos os grupos de partículas que possuem tamanhos em torno de  $5\mu\text{m}$ ,  $10\mu\text{m}$  e  $45\mu\text{m}$ . O número de partículas com tamanhos em torno de  $30\mu\text{m}$  foi se reduzindo com o aumento do tempo de calcinação (curva d), sugerindo que a cristalização da fase  $\alpha$ -cristobalita tem como origem essas partículas. Comparando-se as Figuras 3.20 e 3.22c, pode-se concluir que as partículas nestas quatro faixas de tamanho ( $4\mu\text{m}$  a  $6\mu\text{m}$ , em torno

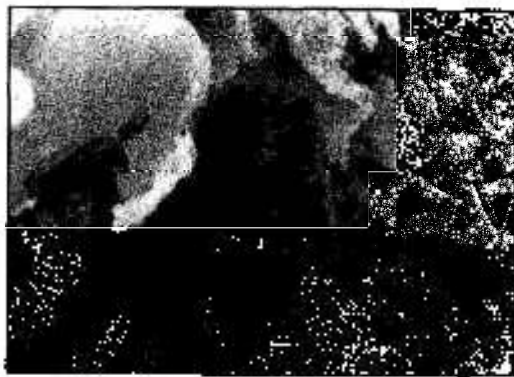
de 10 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$  a 30 $\mu\text{m}$  e 40 $\mu\text{m}$  a 50 $\mu\text{m}$ ) são constituídas basicamente de sílica amorfa, já que esses grupos aparecem em ambas amostras. A Tabela 3.V mostra o tamanho médio de partículas calculado para os diferentes tempos de calcinação à 1315°C.

Tabela 3.VI: valores do tamanho médio de partículas e respectivos tempos de calcinação.

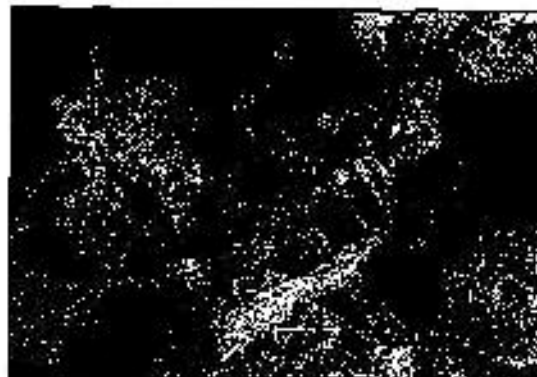
Tempo de calcinação (min)	Tamanho médio de partícula ( $\mu\text{m}$ )
10	29,80
15	31,43
20	32,12
25	37,08

Observa-se que o tamanho médio de partículas aumenta com o tempo de calcinação. Isso se deve ao fato de que o número de partículas com tamanhos entre 30 $\mu\text{m}$  e 40 $\mu\text{m}$  diminui, resultando em um incremento no número de partículas na faixa de 40 $\mu\text{m}$  a 50 $\mu\text{m}$ . Esse resultado está de acordo com os obtidos por MEV, que mostram que as dimensões das partículas de  $\alpha$ -cristobalita aumentam com o aumento do tempo de calcinação.

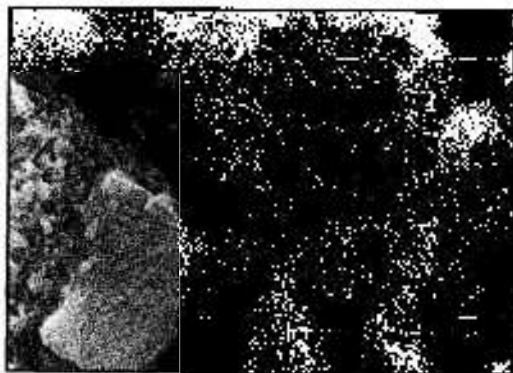
A Figura 3.23 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras de palha de arroz pirolizadas em forno de microondas durante 35 min em diferentes temperaturas em atmosfera de argônio.



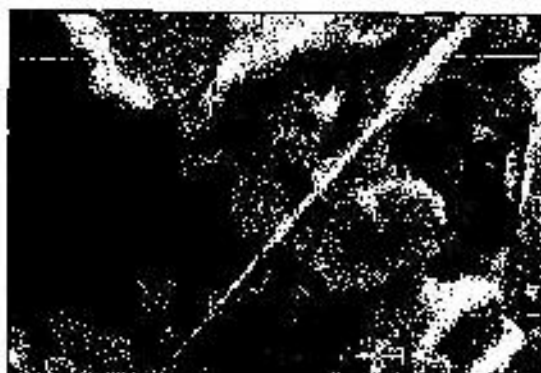
a1)



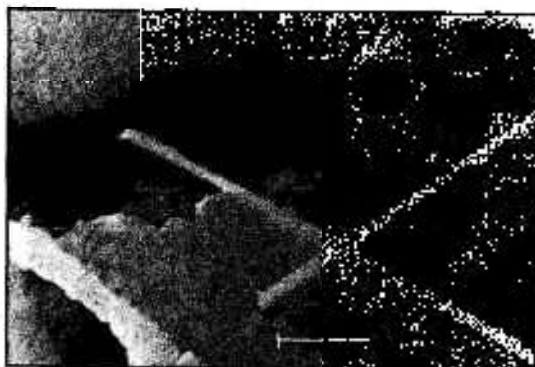
a2)



b1)



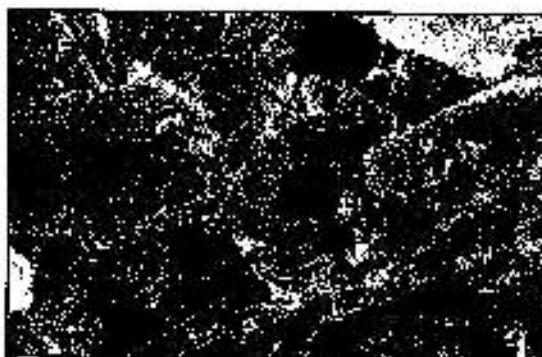
b2)



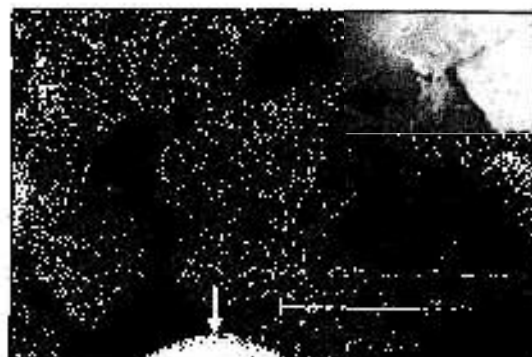
c1)



c2)



d1)



d2)

Fig.3.23.- Micrografias obtidas por MEV de amostras de palha de arroz pirolizadas em microondas durante 35 minutos em atmosfera de argônio a temperaturas máximas de: a)1060°C ; b)1225°C ; c)1370°C ;d)1395°C.

Observa-se nas Figuras 3.23a1) e a2) uma diversificação na distribuição do tamanho e forma das partículas, com formatos complexos, provavelmente constituídas de sílica amorfa, e partículas com formato alongado e tamanhos na faixa de  $1\mu\text{m}$  a  $5\mu\text{m}$ , caracterizando *whiskers* de SiC. Na Figura 3.23b1) observa-se partículas com dimensões superiores a  $5\mu\text{m}$ , com formatos regulares e cantos retos, constituídas de  $\alpha$ -cristobalita e uma grande quantidade de *whiskers* de SiC. Os whiskers crescem a partir das partículas de sílica amorfa em contato com carbono, em função da taxa de formação de SiO formado durante a reação destes dois componentes<sup>(32)</sup>. A Figura 3.23b2) mostra, em detalhe, um *whisker* de SiC em meio à partículas isométricas, também de SiC. A Figura 3.23c1) mostra um grande aglomerado de partículas isométricas com formato esférico e tamanhos de aproximadamente  $0,5\mu\text{m}$ , além de partículas de sílica amorfa e *whiskers* com dimensões longitudinais superiores a  $10\mu\text{m}$ . À medida em que a temperatura de calcinação é elevada, observa-se que a quantidade e as dimensões dos *whiskers* se reduzem e a quantidade de aglomerados de partículas aumenta, como evidenciado pela seta na Figura 3.23c2). Observa-se ainda nessa figura a presença de partículas de  $\alpha$ -cristobalita. Na Figura 3.23d1) e 3.23d2) nota-se a presença de partículas grandes, maiores que  $10\mu\text{m}$ , de  $\alpha$ -cristobalita e de sílica amorfa e uma quantidade de *whiskers* superior à observada na figura anterior e com dimensões longitudinais de aproximadamente  $5\mu\text{m}$ , sugerindo que o crescimento de *whiskers* de SiC volta a ser um processo dominante para temperaturas aproximadas de  $1400^\circ\text{C}$ . Para temperaturas entre  $1225^\circ\text{C}$  e  $1400^\circ\text{C}$  há predominância para a formação de partículas isométricas de SiC, em função da baixa taxa de liberação de SiO. Este fato já foi observado anteriormente<sup>(32,33)</sup>.

A Figura 3.24 mostra, em detalhes, a partícula indicada pela seta na Figura 3.23d2).

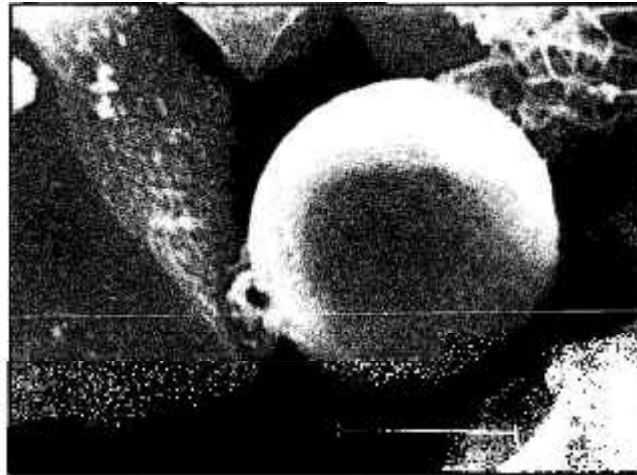


Fig.3.24 - Micrografia obtida por MEV da partícula indicada pela seta na Figura 3.23d2).

Observa-se que esta partícula possui formato esférico com diâmetro de aproximadamente  $8\mu\text{m}$ . A Figura 3.25 mostra o espectro de raios-X dessa partícula obtido por EDS.

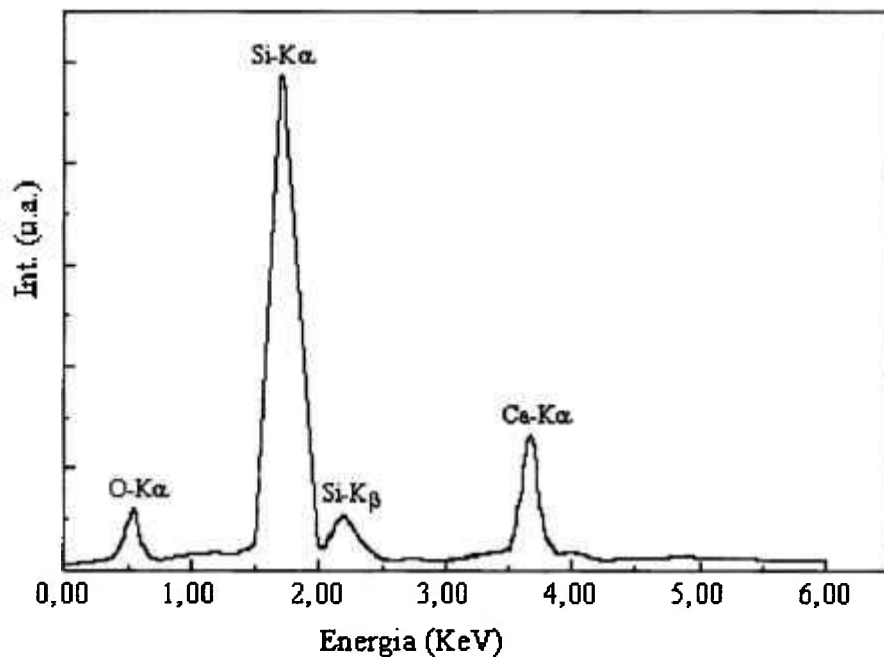
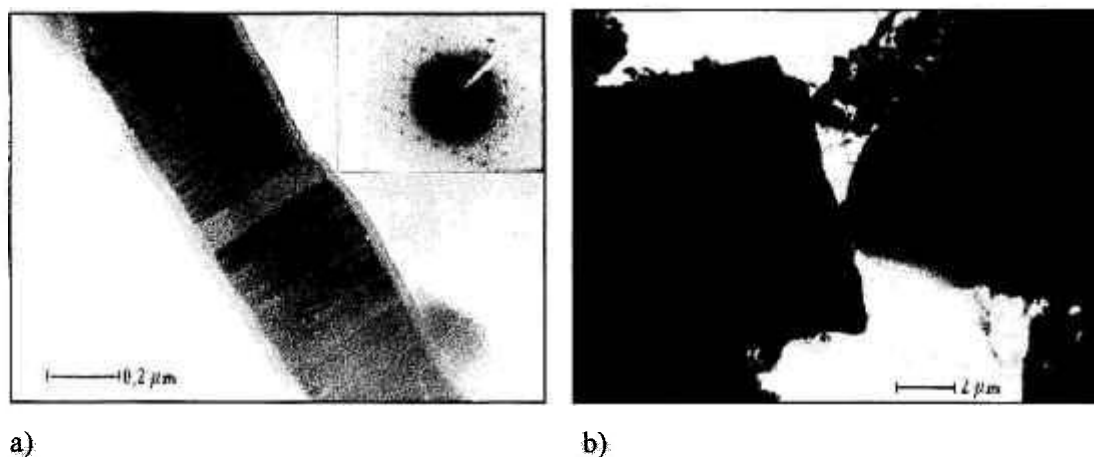


Fig.3.25.- Espectro de raios-X da partícula indicada na Figura 3.24.

Observa-se que essa partícula contém uma quantidade relativamente grande de cálcio, como já mostrado no espectro da Figura 3.19, correspondente à uma partícula com o mesmo formato. A presença desse tipo de partícula está relacionada às mesmas causas anteriormente descritas, já que a temperatura de pirólise dessa amostra foi de 1395°C, portanto menor que a temperatura de ebulição do elemento Ca. Provavelmente esse tipo de partícula é constituído de silicatos dos elementos associados à impurezas, como Ca e K.

A Figura 3.26 mostra uma micrografia e respectivo padrão de difração eletrônico obtidos por microscopia eletrônica de transmissão da mesma amostra utilizada para a obtenção das micrografias apresentadas nas Figuras 3.23d1) e 3.23d2).



a) b)  
Fig.3.26 - Micrografias e padrão de difração eletrônica obtidos por MET da mesma amostra apresentada nas Figuras 3.23d1 e 3.23d2).

Observa-se na Figura 3.26a) um *whisker* de SiC em detalhes e a presença de maclas, formadas durante o crescimento do *whisker*. Este resultado já foi observado em trabalho publicado anteriormente<sup>(34)</sup> e confirma a atuação dos mesmos mecanismos no presente trabalho. O padrão de difração desse whisker mostra que sua estrutura cristalina é cúbica  $\beta$ -SiC com  $B=[012]$ . A Figura 3.26b)

mostra detalhadamente duas partículas de  $\alpha$ -cristobalita com formato retangular característico.

A Figura 3.27 mostra as curvas de distribuição de tamanho de partículas de uma amostra de palha de arroz pirolizada em microondas durante 35min em atmosfera de argônio, à temperatura de 1400°C.

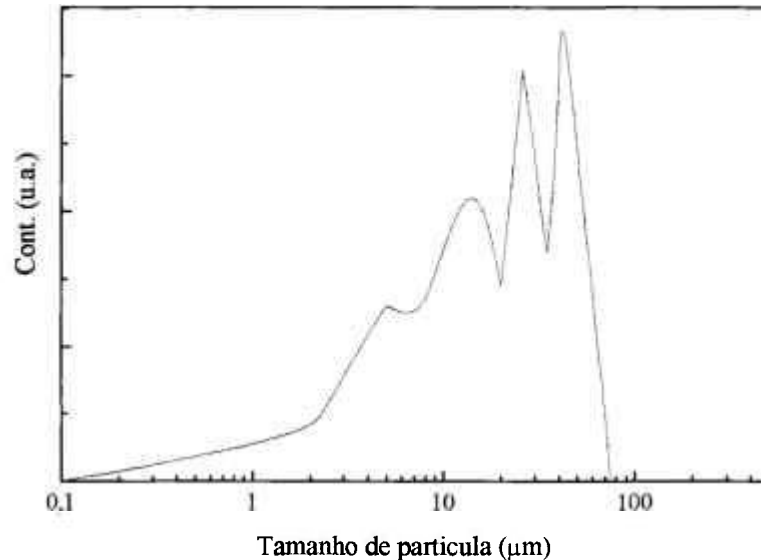


Fig. 3.27 - Distribuição do tamanho de partículas de uma amostra de palha de arroz pirolizada em microondas em atmosfera de argônio durante 35 min à temperatura de 1400°C.

Observa-se que essa amostra possui 4 grupos com tamanho de partículas distintos, sendo um grupo de partículas com tamanhos em torno de 5 $\mu$ m. Esse grupo já foi observado em outras amostras que não continham SiC, sendo portanto provavelmente constituído de sílica amorfa. Um segundo grupo de partículas com tamanhos na faixa de 10 $\mu$ m a 20 $\mu$ m foi observado nessa amostra e que se apresenta com maior evidência em relação às amostras anteriores, que continham apenas sílica amorfa ou  $\alpha$ -cristobalita. Desta forma, provavelmente este grupo seja constituído também por partículas de SiC. Outros dois grupos de partículas também são observados, um com tamanhos entre 20 $\mu$ m e 30 $\mu$ m e outro com tamanhos entre 40 $\mu$ m e 50 $\mu$ m. Estes dois grupos já foram também

observados em outras amostras, o que nos induz a assumir que a composição dessas partículas seja basicamente sílica amorfa e SiC, já que a quantidade desse composto detectada através de difratometria de raios-X (ver Figura 3.13), é maior do que a quantidade de  $\alpha$ -cristobalita presente. O tamanho médio de partículas dessa amostra é de  $20,80\mu\text{m}$ , portanto menor do que o obtido em amostras que não continham SiC.

A Figura 3.28 mostra micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras de palha de arroz após pirólises em forno de microondas sob diversas condições de tempo e temperatura em atmosfera de argônio. Análises por DRX apresentaram nessas amostras picos de difração correspondentes às fases  $\alpha$ -SiC e  $\beta$ -SiC e um pico correspondente à fase  $\alpha$ -cristobalita, além do halo relacionado à presença de sílica amorfa, como mostrado nas Figuras 3.11 e 3.12.

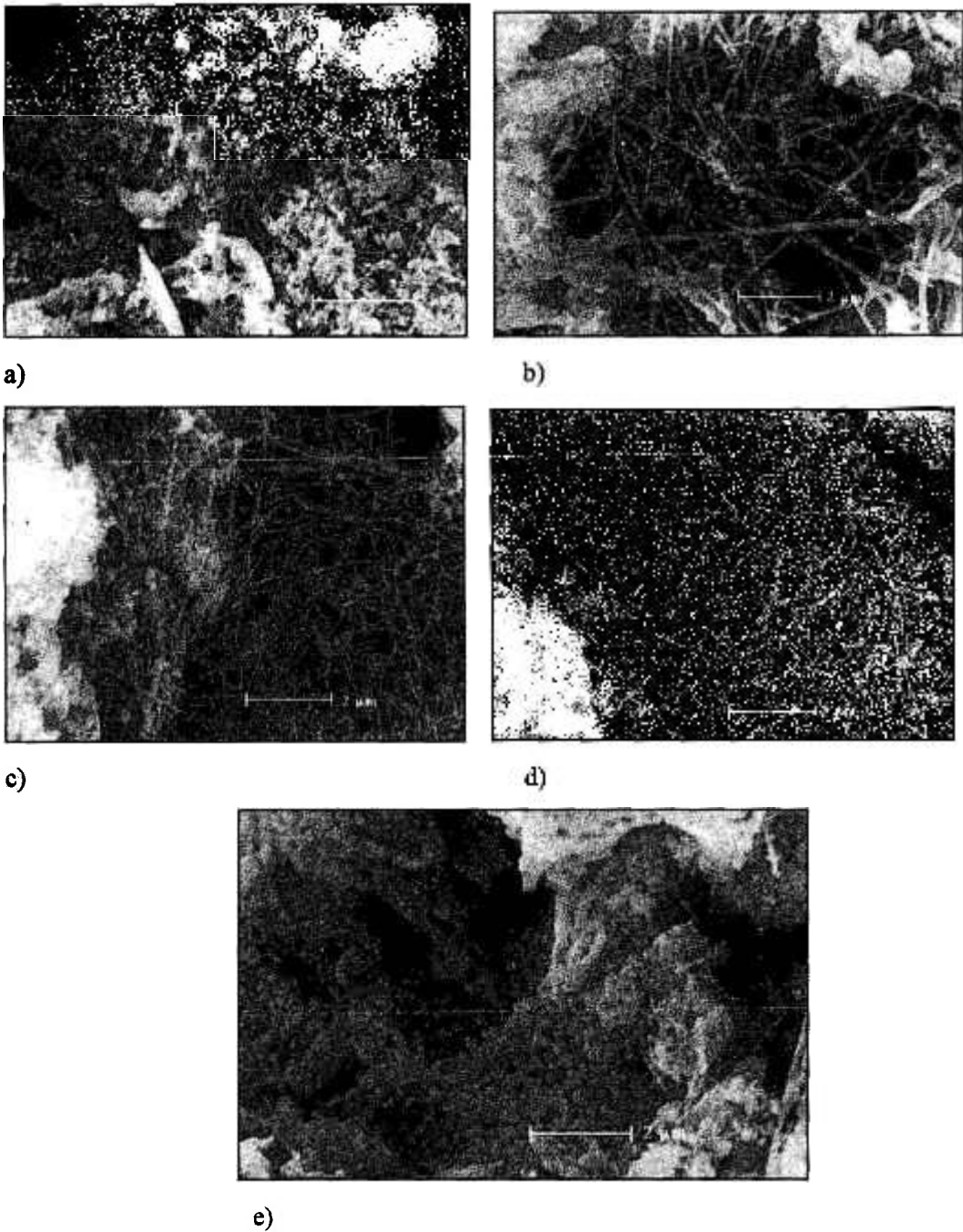
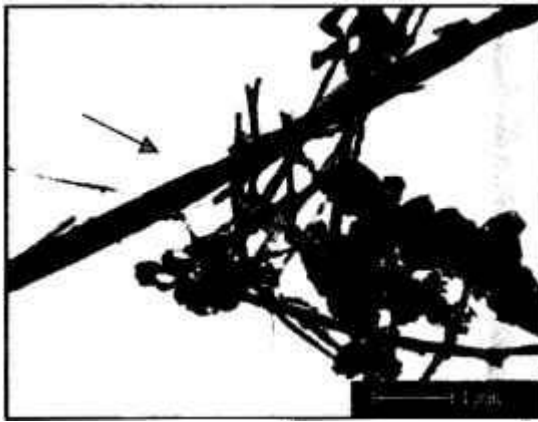


Fig.3.28 - Micrografias obtidas por MEV de amostras de palha de arroz pirolizadas em microondas, em atmosfera de argônio, sob diversas condições de tempo e temperatura: a)1120°C / 15 min; b)1258°C / 15 min; c)1237°C / 20 min; d)1276°C / 20 min; e)1385°C / 20 min.

Observa-se na figura 3.28a) aglomerados de partículas de formato alongado com tamanhos na faixa de  $1\mu\text{m}$  a  $3\mu\text{m}$ , provavelmente *whiskers* de SiC, em meio à partículas grandes de sílica amorfa. Na Figura 3.28b) observa-se uma grande quantidade de *whiskers* de SiC com tamanhos na faixa de  $2\mu\text{m}$  a  $10\mu\text{m}$ .

Com o aumento do tempo de calcinação, observa-se que a espessura dos *whiskers* diminui, passando da faixa de 0,2 $\mu$ m a 0,5 $\mu$ m (Fig. 3.28b) para a faixa de 0,05 $\mu$ m a 0,2 $\mu$ m, como observado na Figura 3.28c). A maioria dos *whiskers* possui comprimentos na faixa de 1 $\mu$ m a 5 $\mu$ m. Observa-se ainda nestas duas figuras a presença de partículas de sílica amorfa. Para tempos mais longos e temperaturas de pirólise mais elevadas, (Figura 3.28d), observa-se aglomerados de *whiskers* e partículas isométricas de SiC, sugerindo o início do processo de recristalização coagulativa dessa fase <sup>(34)</sup>. Na Figura 3.28e) é observado um aglomerado de partículas isométricas de SiC com tamanhos aproximados de 0,5 $\mu$ m. Como nessas amostras não foi detectada a presença de  $\alpha$ -cristobalita, a dinâmica de liberação de SiO durante a reação da sílica com carbono permitiu que o processo de recristalização coagulativa do SiC se tornasse predominante em temperaturas acima de 1250°C. A formação de *whiskers* de SiC atinge seu máximo, portanto, para temperaturas de calcinação na faixa de 1200°C a 1250°C, em concordância com trabalhos anteriormente publicados<sup>(33,34)</sup>.

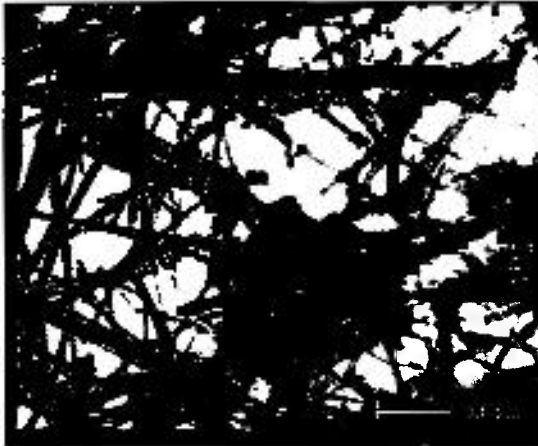
A Figura 3.29 mostra micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das mesmas amostras acima analisadas por MEV.



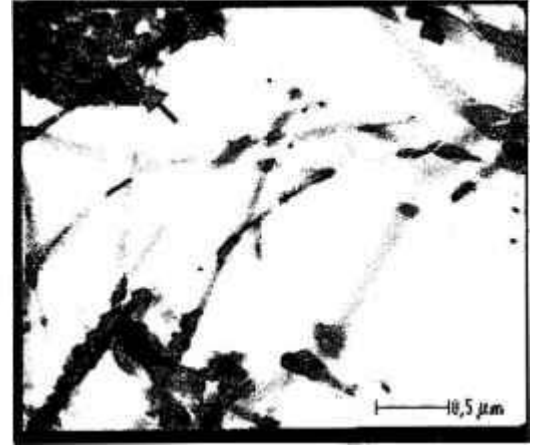
a)



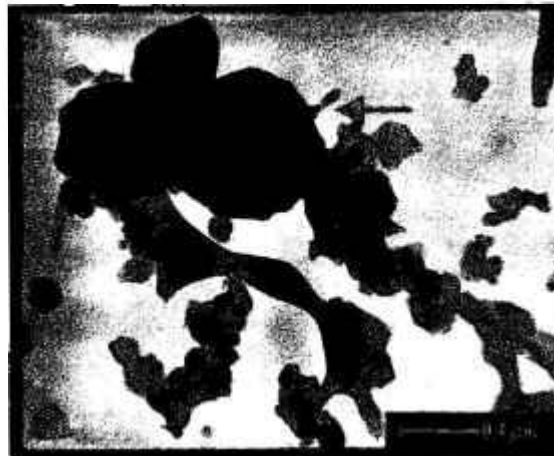
b)



c)



d)



e)

Fig.3.29.- Micrografias obtidas por MET de amostras de palha de arroz pirolizadas em microondas sob diversas condições de tempo e temperatura: a)1120°C/15min; b)1258°C/15min; c)1237°C/20min; d)1276°C/20min; e)1385°C/20min.

A Figura 3.29a) mostra um aglomerado de *whiskers* com comprimentos aproximados de  $2\mu\text{m}$ . A seta nessa figura indica um *whisker* com várias maclas, com comprimento superior a  $4\mu\text{m}$ . Observa-se nas Figuras 3.29b) e 3.29c) uma grande quantidade de *whiskers*, também com elevado número de maclas, com comprimentos superiores a  $5\mu\text{m}$ , evidenciando a tendência de formação de *whiskers* nesta faixa de temperatura. Observa-se, como nas micrografias obtidas por MEV, que com o aumento do tempo e da temperatura de pirólise, a partir de  $1276^\circ\text{C}$  há a predominância do processo de recristalização coagulativa do SiC e a consequente formação de aglomerados de partículas isométricas como indicado pelas setas nas Figuras 3.29d) e 3.29e).

A Figura 3.30 mostra a curva de distribuição de tamanho de partículas de amostras obtidas através da calcinação da palha de arroz em forno de microondas durante 20min à temperaturas de  $1237^\circ\text{C}$  e  $1385^\circ\text{C}$ , em atmosfera de argônio.

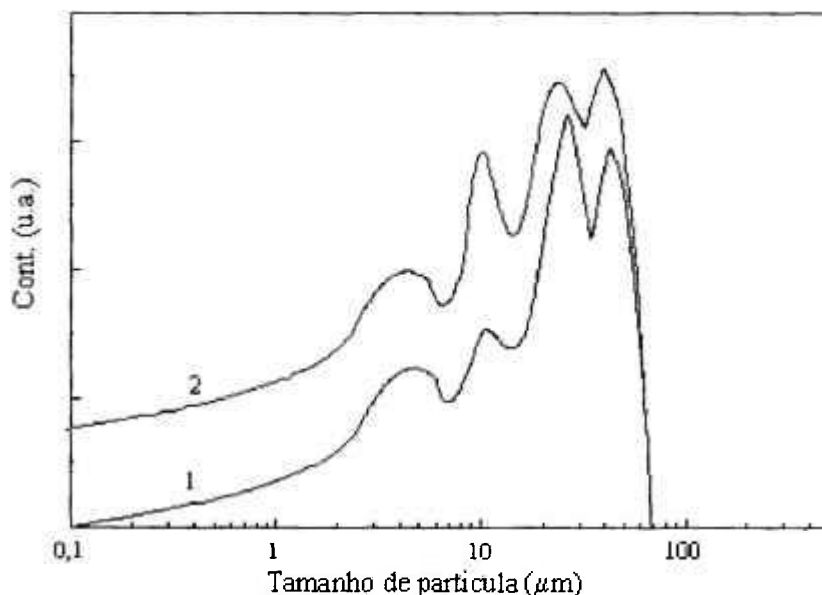


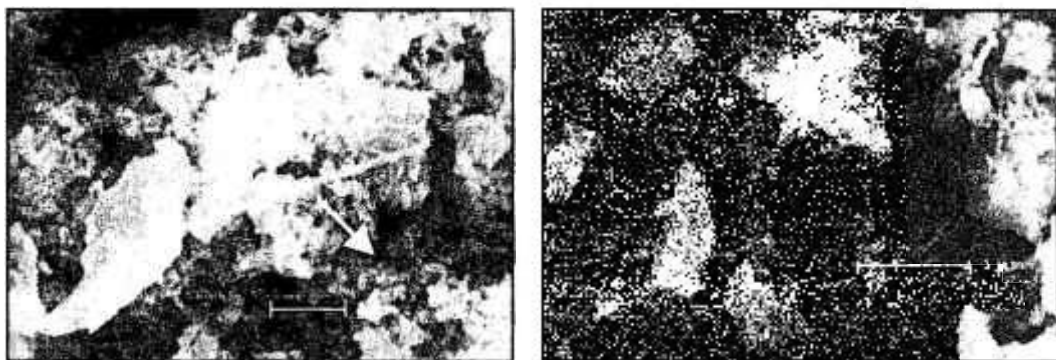
Fig. 3.30 - Distribuição do tamanho de partículas de amostras pirolizadas em microondas em atmosfera de argônio durante 20min à temperaturas de: 1)  $1237^\circ\text{C}$ ; 2)  $1385^\circ\text{C}$ .

Observa-se que a curva 1 aproxima-se de uma distribuição quadrimodal, apresentando um grupo de partículas com tamanhos entre  $4\mu\text{m}$  e  $6\mu\text{m}$ , presente em todas as amostras anteriormente analisadas e que é formado por partículas de

sílica amorfa, além dos grupos de partículas com tamanhos nas faixas de 20 $\mu\text{m}$  a 30 $\mu\text{m}$  e 40 $\mu\text{m}$  a 50 $\mu\text{m}$ , também sendo constituídos de partículas de sílica amorfa e provavelmente de SiC. Um quarto grupo de partículas na faixa de tamanho de 10 $\mu\text{m}$  a 20 $\mu\text{m}$  é também observado. A curva 2 apresenta a distribuição do tamanho de partículas para temperaturas mais elevadas de pirólise, também aproximando-se de uma distribuição quadrimodal. O número de partículas com tamanhos na faixa de 10 $\mu\text{m}$  a 20 $\mu\text{m}$  aumenta substancialmente, confirmando a hipótese dessas partículas serem constituídas principalmente de SiC, já que a quantidade desse composto aumenta com a temperatura de calcinação. O tamanho médio de partículas é de 21,21 $\mu\text{m}$  para a curva 1 e de 17,94 $\mu\text{m}$  para a curva 2. O decréscimo do tamanho médio das partículas, em função do aumento da temperatura de pirólise, pode ser explicado pela recristalização do SiC, que origina partículas isométricas menores em relação ao comprimento dos *whiskers* formados em temperaturas inferiores.

### 3.3.2. Amostras expostas à r.f.

A Figura 3.31 mostra micrografias obtidas por MEV de uma amostra de palha de arroz pirolizada em forno de indução eletromagnética em atmosfera de argônio a 1315 $^{\circ}\text{C}$ , durante 20 min.



a)

b)

Fig.3.31.- Micrografias obtidas por MEV, mostrando regiões distintas de uma amostra de palha de arroz pirolizada em r.f. durante 20 minutos em atmosfera de argônio à temperatura máxima de 1315 $^{\circ}\text{C}$ .

Observa-se na Figura 3.31a) a presença de aglomerados de partículas isométricas com tamanhos aproximados de  $0,5\mu\text{m}$  indicadas pela seta, em meio à partículas de sílica amorfa. Observa-se ainda nessa figura, partículas de  $\alpha$ -cristobalita com aproximadamente  $5\mu\text{m}$ , além da presença de *whiskers*. A Figura 3.31b) mostra um aglomerado de *whiskers* de SiC com tamanhos que variam de  $0,5\mu\text{m}$  a  $2\mu\text{m}$ , partículas de  $\alpha$ -cristobalita e partículas relativamente pequenas de sílica amorfa. A identificação dessas partículas foi realizada através das características morfológicas já descritas anteriormente.

A Figura 3.32 mostra o espectro de raios-X obtido por EDS da região apontada pela seta na Figura 3.31a).

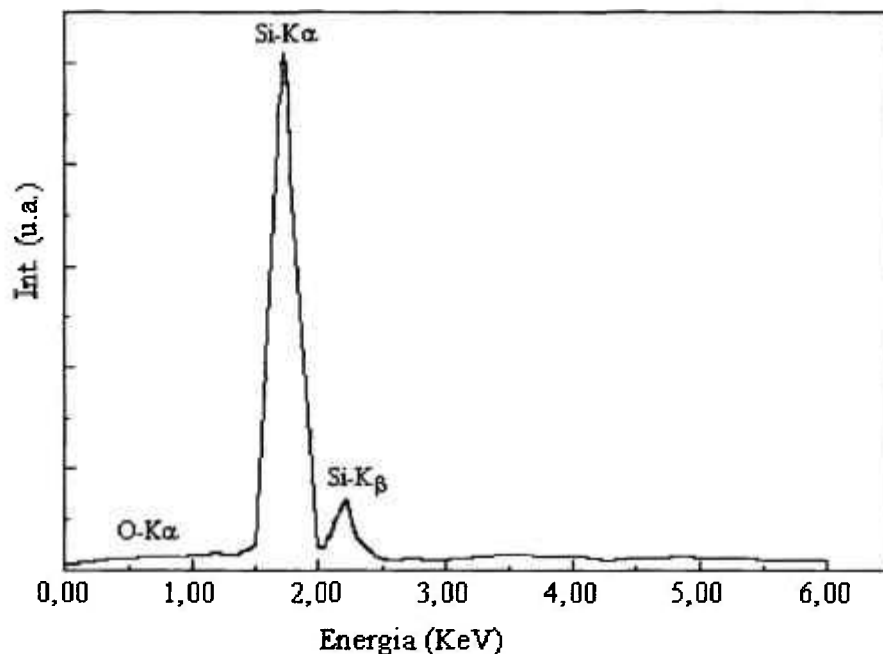


Fig.3.32.- Espectro de raios-X da região apontada pela seta na Figura 3.31a).

Observa-se que a quantidade de oxigênio é pequena nessa região, sugerindo que a composição dessa amostra seja basicamente Si e C (não identificado por esta técnica), reforçando a suposição inicial de que esse aglomerado seja composto de partículas de SiC.

A Figura 3.33 mostra a curva de distribuição de tamanho de partículas dessa amostra.

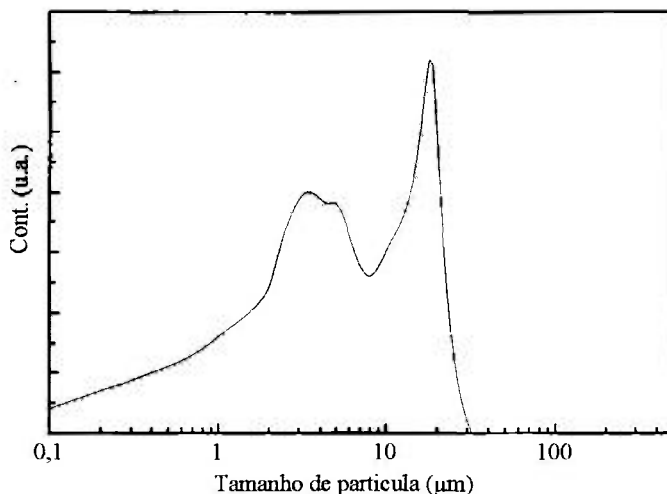


Fig. 3.33 - Distribuição do tamanho de partícula de uma amostra de palha de arroz pirolizada em forno de indução à 1315°C durante 20min em atmosfera de argônio.

Observa-se apenas dois grupos de partículas com distribuição de tamanhos distintos, sendo um constituído por partículas com tamanhos na faixa de 2 $\mu$ m a 6 $\mu$ m e outro por partículas com tamanhos na faixa de 10 $\mu$ m a 20 $\mu$ m. Além disso, essa amostra apresenta uma distribuição de tamanho de partículas mais homogênea e com tamanhos menores, supostamente constituídas de sílica amorfa e  $\alpha$ -cristobalita. O tamanho médio de partículas dessa amostra é de 7,39 $\mu$ m.

A Figura 3.34 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de palha de arroz calcinada em forno de indução eletromagnética à temperatura de 1200°C durante 20 min, em atmosfera de nitrogênio.

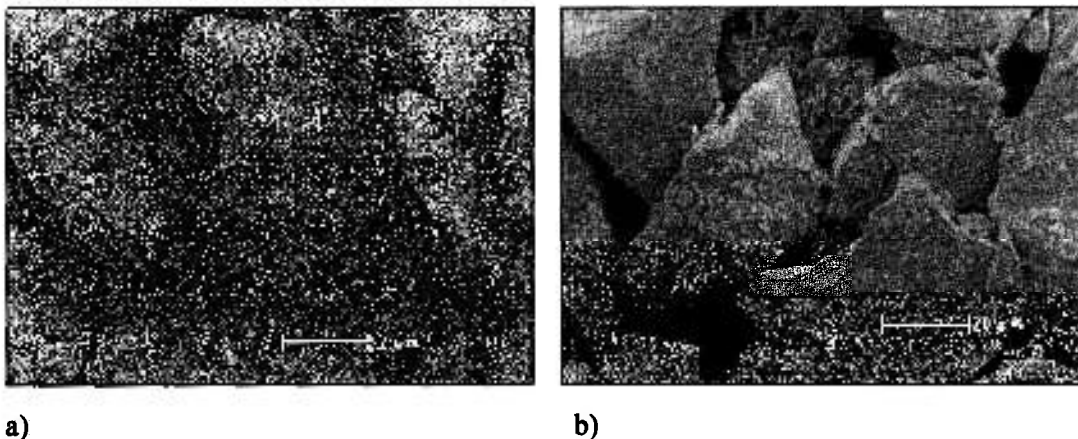


Fig.3.34.- Micrografias obtidas por MEV de uma amostra de palha de arroz calcinada em forno de indução durante 20 minutos em atmosfera de nitrogênio e temperatura máxima de 1200°C. As figuras a) e b) representam regiões distintas da mesma amostra.

Observa-se a presença de partículas grandes, maiores que 20 $\mu\text{m}$  com formato bem definido e cantos retos, características típicas de partículas de  $\alpha$ -cristobalita. Partículas de sílica amorfa são também observadas, mas em menor número.

A Figura 3.35 mostra a curva de distribuição do tamanho de partículas dessa amostra.

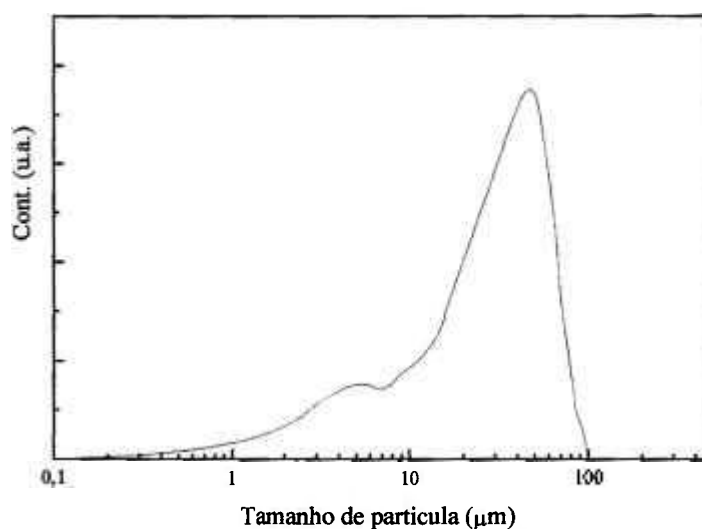


Fig. 3.35 - Distribuição do tamanho de partículas de uma amostra de palha de arroz calcinada em forno de indução à 1200°C durante 20 min em atmosfera de nitrogênio.

Nota-se que a curva aproxima-se de uma distribuição trimodal, sendo observado um grupo de partículas com tamanhos na faixa de  $4\mu\text{m}$  a  $6\mu\text{m}$ , um grupo menos evidente com tamanhos em torno de  $10\mu\text{m}$ , como nas amostras calcinadas em microondas e um grande número de partículas com tamanhos na faixa de  $40\mu\text{m}$  a  $50\mu\text{m}$ . O tamanho médio calculado foi de  $31,86\mu\text{m}$ . Não foi observado o grupo de partículas com tamanhos na faixa de  $10\mu\text{m}$  a  $20\mu\text{m}$ , como nas amostras calcinadas em microondas.

A Figura 3.36 mostra micrografias obtidas por MEV de uma amostra obtida pela pirólise da palha de arroz em forno de indução eletromagnética em atmosfera de argônio a  $1450^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos.

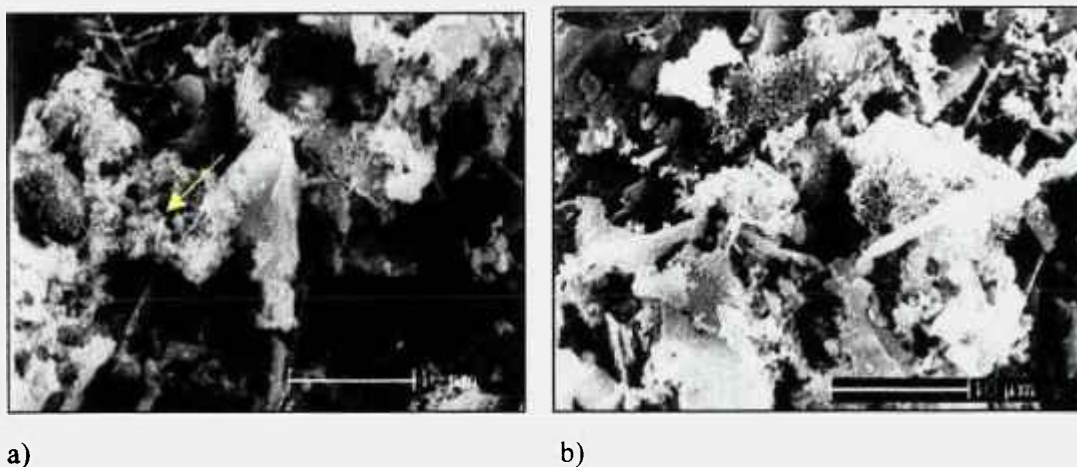


Fig.3.36 - Micrografias obtidas por MEV de uma amostra de palha de arroz pirolizada em r.f. durante 30 min em atmosfera de argônio à temperatura máxima de  $1450^\circ\text{C}$ .

Observa-se nessas figuras a presença de *whiskers* de SiC, com comprimentos inferiores a  $10\mu\text{m}$  em pequena quantidade e a presença de grandes aglomerados de partículas isométricas, como indicados pela seta na Figura 3.36a). Observa-se ainda nas duas figuras a presença de partículas com tamanhos na faixa de  $1\mu\text{m}$  a  $10\mu\text{m}$ . Supõe-se que essas partículas sejam constituídas de sílica amorfa.

A Figura 3.37 mostra a curva de distribuição do tamanho de partículas dessa mesma amostra.

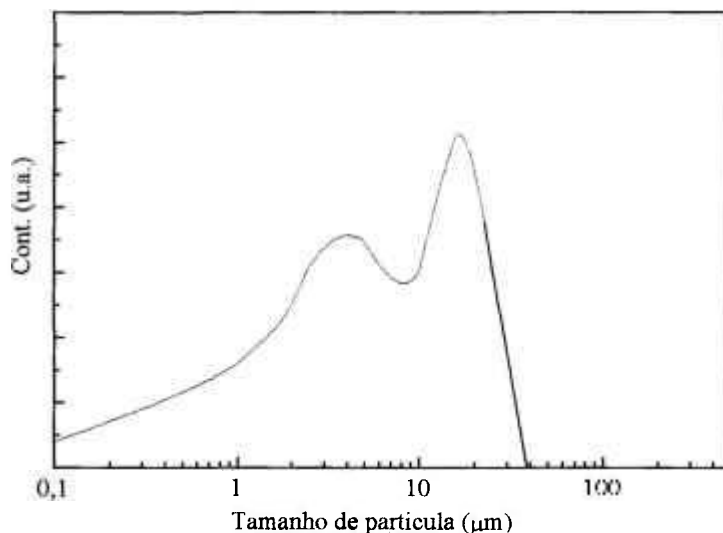


Fig. 3.37 - Distribuição do tamanho de partículas de uma amostra de palha de arroz pirolizada em forno de indução a 1450°C durante 30 min em atmosfera de argônio.

Observa-se que a curva representa uma distribuição bimodal, sendo a amostra composta basicamente por dois grupos distintos em relação ao tamanho de partículas. Um grupo é composto de partículas com tamanhos em torno de 5 $\mu\text{m}$ , sendo provavelmente constituído de sílica amorfa. O segundo grupo é composto de partículas com tamanhos na faixa de 10 $\mu\text{m}$  a 20 $\mu\text{m}$ . Como já discutido, esse grupo é composto principalmente de partículas de SiC. O tamanho médio de partículas dessa amostra é de 6,16 $\mu\text{m}$ . Uma explicação para o fato desse valor ser consideravelmente menor do que o das amostras calcinadas em microondas pode ser dada através da diferença entre os tipos de aquecimento dos métodos utilizados. O aquecimento das partículas em forno de indução ocorre basicamente por difusão, o que acarreta uma distribuição homogênea de calor para todas as partículas, independente do tamanho destas. No caso do aquecimento por microondas, a distribuição do calor e a taxa de aquecimento das partículas depende do volume de interação da radiação de microondas, fazendo

com que a distribuição de calor na amostra seja função do tamanho de partícula. Assim, o processo de recristalização do SiC se torna mais eficiente em aquecimento por difusão, ou seja, atinge um maior número de partículas com tamanhos pequenos, formando aglomerados de partículas isométricas ainda menores, em calcinações em forno de indução.

## 4. CONCLUSÕES.

1. Foi possível a sintetização de SiC a partir da pirólise da palha de arroz, utilizando-se radiação de microondas. O tempo de exposição para a obtenção desse composto (15 min a 35 min) é menor em relação à outras formas de processamento (30 min a 120 min)<sup>(32)</sup>.

2. Para tempos de processamento de 15 min e 20 min, obteve-se as fases  $\alpha$ -SiC e  $\beta$ -SiC. Para tempos de processamento de 35 min, além de SiC, foi obtida  $\alpha$ -cristobalita

3 Todas as amostras obtidas, tanto em microondas quanto em r.f., contém sílica amorfa. As análises microestruturais mostraram que esse composto apresenta partículas com formato complexo e estrutura porosa, com tamanhos na faixa de 5 $\mu$ m a 50 $\mu$ m.

4. A obtenção de  $\alpha$ -cristobalita a partir da pirólise da palha de arroz foi possível, utilizando-se como atmosfera de trabalho os próprios gases liberados pela decomposição da matéria orgânica, que consistiu originalmente a palha de arroz. A quantidade de  $\alpha$ -cristobalita obtida depende do tempo e da temperatura de exposição da palha de arroz à microondas. As análises microestruturais mostraram que as partículas de  $\alpha$ -cristobalita possuem formatos bem definidos, com cantos retos e que o tamanho médio obtido está na faixa de 30 $\mu$ m a 40 $\mu$ m. Foi observado também que o tamanho médio aumenta com a temperatura.

5. A partir da taxa de aquecimento experimental da mistura C/SiO<sub>2</sub>, exposta a microondas,  $(\Delta T/\Delta t)_{\text{mist}}=1,71$  K/s, foi possível estimar a relação  $\text{tg}\delta/\epsilon'$  dessa mistura ( $\text{tg}\delta/\epsilon'_{\text{mist}} = 0,0049$ ) e compará-la com a calculada a partir dos dados disponíveis na literatura para SiO<sub>2</sub> ( $\text{tg}\delta/\epsilon'_{\text{SiO}_2} = 0,0022$ ). Através da relação  $\text{tg}\delta/\epsilon'_{\text{SiO}_2}$ , obteve-se a taxa de aquecimento teórica para SiO<sub>2</sub>, cujo valor é menor ( $(\Delta T/\Delta t)=0,8$  K/s) do que o da mistura C/SiO<sub>2</sub>, devido à maior constante dielétrica e fração volumétrica do C.

6. A distribuição do tamanho de partículas de SiC, obtidas em microondas, apresentou-se de maneira heterogênea. Foi obtida uma grande quantidade de whiskers de SiC em temperaturas de processamento na faixa de 1200°C a 1250°C, com comprimentos que variam de 1µm a 5µm. A espessura dos whiskers diminui com o aumento da temperatura, restringindo-se na faixa de 0,05µm a 0,5µm. Acima de 1250°C, observou-se o início do processo de recristalização coagulativa do SiC, obtendo-se partículas isométricas com diâmetros entre 0,5µm e 1µm.

7. Foi possível a obtenção de SiC e α-cristobalita através da pirólise da palha de arroz em forno de indução eletromagnética, em atmosfera de argônio. Utilizando-se atmosfera de nitrogênio obteve-se apenas α-cristobalita.

8. O tamanho médio de partículas das amostras processadas em r.f. está na faixa de 6µm a 32µm e foi menor em relação às partículas obtidas através do processamento em microondas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - IBGE/DPE/DEAGRO – “Levantamento sistemático da produção agrícola”, *Conjuntura econômica*, (1988) e Conab - *Guia da safra* - (1996).
- (2) - J. James and M. S. Rao, “Characterization of silica in rice husk ash”, *Am. Ceram. Bull.*, 65 [8] 1177-80 (1986).
- (3) - L. P. Hunt, J. P. Dismukes, J. A. Amick; A. Schei and K. Larsen, “Rice hulls as a raw material for producing silicon”, *Electrochem. Soc. Solid-State Science and Technology*. 131 [7] 1683 (1988).
- (4) - A. Chakraverty and S. Kaleemullah, “Production of amorphous silica and combustible gas from rice straw” *J. Mater. Sci.*, 26 4554-60 (1991).
- (5) - R. K. Vempati, S. C. Musthyala, M. Y. A. Mollah and D. L. Cocke, “Surface analyses of pyrolysed rice husk using scanning force microscopy”, *Fuel*, 74 [11] 1722-25 (1995).
- (6) - M. G. Abd El Wahed, “Electrical behavior of blended cement made of rice husk ash”, *J. Mater. Sci. Letters*, 9 35-8 (1990).
- (7) - S. M. Pickard, B. Derby and E. A. Feest, “TEM study of silicon carbide whisker microstructures”, *J. Mater. Sci.*, 26 6207-17 (1991).
- (8) - D. J. Bray, “Silicon Carbide Whiskers”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 74 [6] 150-153 (1995).
- (9) - G. McMahon, G. J. C. Carpenter and T. F. Malis, “On the growth mechanism of silicon carbide whiskers”, *J. Mater. Sci.*, 26 5655-63 (1991).
- (10) - S. R. Nutt, “Microstructure and growth model for rice-hull-derived SiC whiskers”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [3] 149-56 (1988).

- (11) - R. V. Krishnarao and Y. R. Mahajan, "Effect of acid treatment on the formation of SiC whiskers from raw rice husks", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15 1229-34 (1995).
- (12) - P. Mishra, A. Chakraverty and H. D. Banerjee, "Production and purification of silicon by reduction of rice-husk white ash", *J. Mater. Sci.*, 20 4387-91 (1985).
- (13) - S. B. Hanna, L. M. Farag and N. A. L. Mansour, "Pyrolysis and combustion of treated and untreated rice hulls", *Thermochimica Acta*, 81 77-86 (1984).
- (14) - A. W. Weimer, J. R. Cassiday, D. W. Susnitzky, C. K. Black and D. R. Beaman, "Carbothermal nitridation synthesis of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder from pyrolysed rice hulls", *J. Mater. Sci.*, 31 6005-13 (1996).
- (15) - P. K. Mishra, B. B. Nayak and B. Mohanty, "Synthesis of silicon carbide from rice husk in a packed bed arc reactor", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [9] 2381-84 (1995).
- (16) - S. K. Singh, L. Stachowics, L. Girshick and E. Pfender, "Thermal plasma synthesis of SiC from rice hull (husk)", *J. Mater. Sci. Letters*, 12 659-60 (1993).
- (17) - W. H. Sutton, "Microwave Processing of Ceramic Materials", *Ceram. Bull.*, 68 [2] (1989).
- (18) - Wayne R. Tinga, "Fundamentals of Microwave-Material Interactions and Sintering", *Mater Res. Soc., Symp. Proc.*, 124 p. 33 (1988).
- (19) - R. Feynman, R. B. Leighton and M. Sands, "Fisica VII-Electromagnetismo Y Materia", *Addison-Wesley Ib., S.A.* (1987).
- (20) - R. Pampuch, "Constitution and Properties of Ceramic Materials", *Mat. Sci. Monographies* 58, 1991.

- (21) - J. D. Katz, R. D. Blake, J. J. Petrovic and H. Sheinberg, "Microwave Sintering of Boron Carbide", *Mater Res. Soc., Symp. Proc.*, 124 p. 219 (1988).
- (22) - C. A. Tudbury, "Basics of Induction Heating", *J. F. Rider, New York*, (1960).
- (23) - J. R. Martinelli, Ana H. A. Bressiani e M. Bonetti, "Conversão de Palha de Arroz em Nitreto de Silício", anais do *10º CBECIMAT*, Águas de Lindóia, p. 126-28 1992.
- (24) - J. R. Martinelli e C. R. Rambo, "Determinação da razão atômica-molecular C/SiO<sub>2</sub> em função dos parâmetros de pirólise da palha de arroz" *Ceramica*, 42 [275] 237-39 (1996).
- (25) - Hanawalt Search Manual - Inorg. Phases- Powder Diffraction File, Sets 1-45.
- (26) - Graham Carpenter and Laris Benkis - DIFPAT - A program to generate data and plots of electron diffraction patterns. Ottawa Canada.
- (27) - J. R. Martinelli e Ana H. A. Bressiani, "Síntese de Materiais Cerâmicos a Partir da Pirólise da Palha de Arroz", anais do *9º CBECIMAT*, Águas de São Pedro, p. 514-16, 1990.
- (28) - B. Kumar and M. M. Godkhindi, "Studies on the formation of SiC and Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O during pyrolysis of rice husk", *J. Mater. Sci. Letters*, 15 403-05 (1996).
- (29) - D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC-Press, 73<sup>rd</sup> Ed.
- (30) - J. Ruska, L. I. Gauckler, J. Lorenz and H. U. Rexer, "The quantitative calculation of SiC polytypes from measurements of X-ray diffraction peak intensities", *J. Mater. Sci.*, 14 2013-17 (1979).
- (31) - D. Changhong., Z. Xianpeng., Z. Jinsong, Y. Yongjin, C. Lihua and X. Fei, "The synthesis of ultrafine SiC powder by the microwave heating technique", *J. Mater. Sci.*, 32 2469-72 (1997).

- (32) - H. Wada and L. Wang, "Effect of gas phase on SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formations from SiO<sub>2</sub>", *J. Mater. Sci.*, 27 1528-36 (1992).
- (33) - J. R. Martinelli e Ana H. A. Bressiani, "Influência do processamento da palha de arroz na síntese de whiskers de carbeto de silício", *Cerâmica*, 35 [238] p. 162 (1989).
- (34) - R. V. Krishnarao, M. M. Godkhindi and M. Chakraborty, "Maximization of SiC whisker yield during the pyrolysis of burnt rice husks", *J. Mater. Sci.*, 27 1227-30 (1992).