



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO ATRAVÉS DA  
REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DE SÍLICA VIA  
IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS**

**NATÁLIA MARIA NUNES DE MEDEIROS**

Florianópolis  
Julho/2016

**Natália Maria Nunes de Medeiros**

**OBTENÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO ATRAVÉS DA REDUÇÃO  
CARBOTÉRMICA DE SÍLICA VIA IRRADIAÇÃO DE MICRO-  
ONDAS**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

**Orientador: Ivan Gonçalves de Souza**

Florianópolis  
Julho/2016

**Natália Maria Nunes de Medeiros**

**OBTENÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO ATRAVÉS DA REDUÇÃO  
CARBOTÉRMICA DE SÍLICA VIA IRRADIAÇÃO DE MICRO-  
ONDAS**

---

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize  
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

---

Prof. Ivan Gonçalves de Souza

---

Prof. Edson Minatti

---

Prof. Nito Ângelo Debacher

Florianópolis  
junho/2016

**Com carinho e admiração,  
à memória dos meus pais.**

## **Agradecimentos**

Em especial ao meu orientador, Professor Ivan Gonçalves de Souza, pelos ricos conselhos e a dedicação ao desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Nito Ângelo Debacher e à técnica do laboratório de Química Analítica, Ligia Cleia Casas Rosenbrock, pelos conselhos e acessibilidade aos materiais necessários para a realização dos experimentos.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>2</b>
2.1 Casca de Arroz.....	2
2.2 Sílica (SiO <sub>2</sub> ) da Casca de Arroz.....	3
2.3 Carbono Obtido via Plasma Térmico.....	4
2.4 Carbetto de Silício (SiC).....	5
2.4.1 <i>Características do SiC</i> .....	6
2.4.2 <i>Métodos de obtenção do SiC</i> .....	6
2.5 Geração de micro-ondas.....	6
2.5.1 <i>Fundamentos teóricos da interação de micro-ondas com materiais</i> .....	8
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>11</b>
3.1 Objetivo Geral.....	11
3.2 Objetivos Específicos.....	11
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>12</b>
4.1 Processamento da Casca de Arroz.....	12
4.1.1 <i>Tratamento Térmico</i> .....	12
4.1.2 <i>Tratamento Ácido</i> .....	12
4.2 Redução Carbotérmica da SiO <sub>2</sub> em Forno Micro-ondas.....	13
4.3 Métodos de Caracterização.....	13
<b>5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>14</b>

## RESUMO

Estudo da redução carbotérmica de sílica proveniente da casca de arroz e carbono amorfo, conduzida em um forno de micro-ondas doméstico. O trabalho descreve as adaptações realizadas no forno para os experimentos e as formas de controle para garantir a reprodutibilidade dos ensaios. São testados diferentes materiais para avaliar o efeito do aquecimento seletivo que ocorre através do uso dessa radiação. O produto foi caracterizado através da técnica de Difração de raios-x com um rendimento muito baixo, predominando as fases cristalinas da sílica.

*Palavras-chave: redução carbotérmica, forno micro-ondas, carbeto de silício.*

## 1 INTRODUÇÃO

O carbeto de silício (SiC) é um dos principais materiais cerâmicos destinado ao uso de refratários, dispositivos mecânicos de alta resistência e materiais para resistências elétricas. As principais características do SiC são sua excelente condutividade térmica, alta dureza e inércia química.

A obtenção convencional do carbeto de silício consiste na redução carbotérmica de sílica em forno eletrotérmico em temperaturas que variam de 1200 a 2400°C, gerando um custo energético muito alto. Uma fonte de energia capaz de reduzir o tempo e o custo do produto é explorada neste trabalho, onde a redução carbotérmica é feita via irradiação de micro-ondas, utilizando um forno micro-ondas doméstico com algumas adaptações.

A seleção dos reagentes também foi feita de forma a garantir um elevado grau de pureza do produto SiC. A sílica de origem vegetal possui menos contaminantes metálicos em comparação a sílica de origem mineral, desta forma, utilizou-se as cinzas da casca de arroz como matéria-prima de sílica, que foi submetida a tratamento ácido para remoção de contaminantes metálicos.

São muitos os trabalhos que reportam a obtenção de sílica a partir das cinzas da casca de arroz, pois consiste num resíduo agro-industrial com alto teor de sílica e é utilizada principalmente na indústria de construção civil e cerâmica. As cinzas com 95% de sílica é um material refratário útil em fornos siderúrgicos e aplicado como aditivo em diversas argamassas para melhorar suas propriedades químicas e mecânicas.

A sílica obtida a partir da casca de arroz e submetida a tratamentos para remoção das impurezas pode chegar ao teor de 99,5%, possuindo fins tecnológicos, sendo um deles a produção de carbeto de silício com elevado grau de pureza.

O carvão utilizado para a reação foi obtido a partir da degradação de gás metano em plasma térmico com arco transferido, sendo caracterizado com elevado grau de pureza de carbono amorfo.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

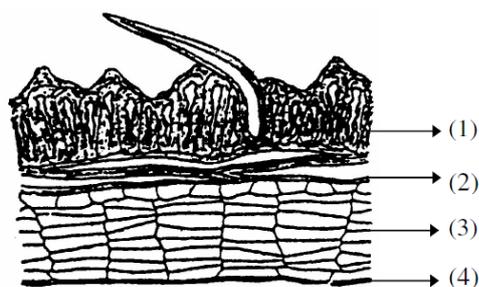
### 2.1 Casca de Arroz

O arroz é a terceira maior cultura cerealífera do mundo e está presente na mesa dos brasileiros diariamente. O Brasil está entre os dez maiores produtores de arroz que, segundo o último levantamento da safra de 2015 divulgado pelo órgão Conab, a produção de arroz atingiu 12.500 mil toneladas. A casca é o primeiro subproduto oriundo do beneficiamento deste grão, numa razão de aproximadamente 200 g / kg de arroz.

O poder calorífico da casca de arroz, cerca de 16720 kJ/kg, corresponde a 50% de um carvão betuminoso de boa qualidade e cerca de 30% da capacidade térmica do petróleo<sup>1</sup>. Portanto este resíduo é largamente utilizado como fonte de geração de calor, na maioria das vezes pelas próprias empresas beneficiadoras que as queimam para a secagem ou parbolização dos grãos.

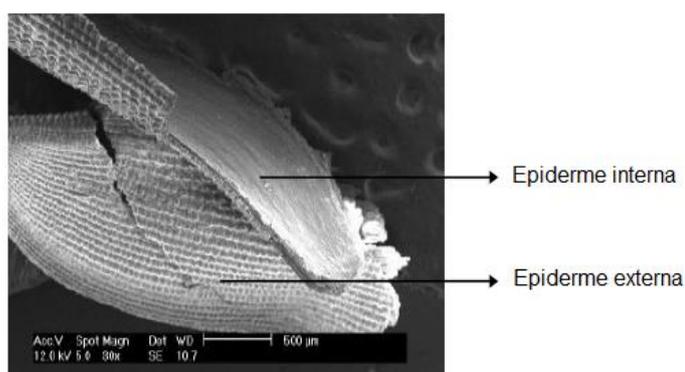
A casca de arroz é constituída de quatro camadas fibrosas, esponjosas ou celulares, que são altamente silicosas (**Figura 1**). Acredita-se que a sílica da casca de arroz exista na forma opalina (a opala é uma fase hidro-amorfa da sílica). Aparentemente, a sílica é transportada a partir do solo pela planta como ácido monossílico, o qual se concentra na casca e no caule da planta por evaporação da água e, finalmente, se polimeriza para formar a membrana sílico-celulósica<sup>2</sup>.

**Figura 1 - Seção longitudinal da casca de arroz: (1) epiderme externa (2) fibra esclerênquima (3) célula parênquima, (4) epiderme interna (Houston, 1972).**



Em uma análise morfológica de microscopia de varredura eletrônica da casca de arroz, é possível visualizar a camada silicosa da epiderme externa.

**Figura 2. Micrografia (MEV) da casca de arroz. (Della, 2005)**



Devido ao alto teor de sílica nas camadas, a calcinação da casca gera uma grande quantidade de cinzas, a tabela abaixo compara o percentual de cinzas em massa para algumas culturas:

**Tabela 1 –Percentual de cinzas em massa para culturas agrícolas (Mehta, 1992)**

Cereal	Parte da planta	Cinzas (% em massa)
Arroz	Casca	20
Cana de açúcar	Bagaço	15
Arroz	Palha	14
Milho	Folha	12
Girassol	Folhas e talos	11
Trigo	Folhas	10

## 2.2 Sílica (SiO<sub>2</sub>) da Casca de Arroz

O resíduo inorgânico obtido após a queima da casca contém em média 92% de sílica amorfa, bem como óxidos de potássio, magnésio, sódio, ferro,

manganês, zinco, entre outros. A composição química varia em função do solo em que o arroz é plantado, dos tipos e teores de fertilizantes utilizados e da natureza do arroz propriamente dito. Em uma análise sem tratamentos prévios na casca de arroz, foi determinado o teor médio dos óxidos após a calcinação:

**Tabela 2. Composição química média da casca de arroz (Junkes et.al. 2004)**

Óxidos	% em massa C1
SiO <sub>2</sub>	95,64
Na <sub>2</sub> O	0,12
K <sub>2</sub> O	0,65
MgO	0,42
CaO	0,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,33
MnO	0,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04

A sílica obtida da cinza da casca de arroz pode ser dividida em duas categorias. A primeira é a cinza com teor de sílica variando de 82 a 95%, geralmente de coloração acinzentada devido aos resíduos carbonáceos, sendo amplamente utilizada na indústria de construção civil como material pozolânico<sup>3</sup>.

A segunda é a sílica que atinge teores acima de 95%, de coloração branca, que exige etapas de limpeza da casca e tratamento para remoção de óxidos contaminantes. Possui aplicações tecnológicas, tal como a síntese de zeólitas e diferentes tipos de silicatos e a produção de silício puro.

Quando a casca é calcinada em temperaturas inferiores à 700 °C, em atmosfera oxidante, as cinzas resultantes são constituídas basicamente de sílica amorfa e impurezas metálicas. No aquecimento em temperaturas superiores a 700°C inicia-se o processo de cristalização da cristobalita, tridimita e quartzo. As transformações das fases também estão relacionadas à quantidade e tipo de impurezas contidas na casca de arroz. O elemento potássio, por exemplo, funde-se na superfície das partículas de sílica e acelera o processo de cristalização da cristobalita<sup>4</sup>.

### **2.3 Carbono obtido via Plasma térmico**

O carbono que irá reagir com a sílica provém da degradação do gás metano utilizando a técnica de plasma térmico.

O plasma é um gás ionizado, formado por uma mistura de íons, elétrons, espécies neutras, fótons e espécies excitadas geradas por ionização através de descargas elétricas entre dois eletrodos. Desta forma, os seus constituintes fazem o plasma ser eletricamente condutor e responder fortemente a campos eletromagnéticos. Típicas temperaturas alcançadas por plasma térmico são da ordem de 15.000°C, o que garante uma completa degradação de gases e inúmeras aplicações para a técnica.<sup>5</sup>

A morfologia do negro de carbono foi investigada por Debacher *et al.* (2014), através de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM), acoplado a um equipamento de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os resultados mostraram que sua superfície é formada por agregados de estrutura amorfa, com partículas de tamanhos entre 200 e 300 nm, com a composição superficial de 100% de carbono, caracterizando a elevada pureza do material.

### **2.4 Carbetto de Silício (SiC)**

O minério de SiC é raramente encontrado na natureza, sendo sua primeira ocorrência natural relatada em 1920 por Ferdinand Henri Moissan. Ele identificou cristais de SiC em um fragmento de meteorito encontrado na cratera originada por seu impacto, denominada “Canion Diablo”, no estado do Arizona, EUA. Em sua homenagem o mineral recebeu o nome de moissanita<sup>6</sup>.

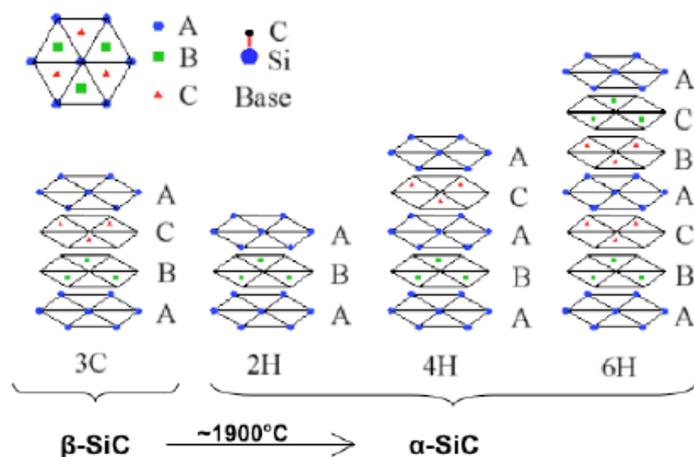
**Figura 3 – Mineral Moissanita**



O primeiro método para obtenção de carbeto de silício em escala industrial foi descrita por Edward Goodrich Acheson, que obteve a patente em 1893, denominando seu produto de carborundum<sup>7</sup>. Seu objetivo era produzir um material que substituísse o diamante e outros materiais abrasivos utilizados para corte e polimento.

O carbeto de silício é um material de caráter covalente (~88%) e inclui-se na família dos materiais cerâmicos sintéticos, que, por possuir propriedades abrangentes (como elevada dureza, resistência elétrica, estabilidade e condutividade térmicas) tem aplicações contemporâneas, voltadas à tecnologia da informação, bem como noutras tradicionais, a exemplo da manufatura de produtos abrasivos. Existem mais de 100 politipos de carbeto de silício e sua morfologia depende da temperatura de processamento e da matéria-prima utilizada. Alguns possuem características de semicondutores, podendo operar em altas temperaturas, acima de 600°C (dispositivos de silício têm sua temperatura de trabalho abaixo de 300°C), altas frequências, altas voltagens e em ambientes quimicamente agressivos.<sup>8</sup>.

**Figura 4. Fases do SiC, alguns tipos e formas de empilhamento. (BAILAR et al., 1973)**



### 2.4.1 Métodos de obtenção do SiC

A partir da década de 80 foram descritos variados métodos para a obtenção de carbeto de silício, atrelados ao tipo e pureza da matéria prima, complexidade do processo e densidade energética solicitada para a sinterização. Naturalmente, tais fatores regem a relação custo benefício do produto, e tem relação com a sua aplicação final.

Existem três maneiras básicas para a obtenção de carbeto de silício: a pirólise de compostos de silano, a carbonização direta e a redução carbotérmica. Na pirólise e na carbonização direta, os reagentes de partida exigem custosas produções, visto que o primeiro utiliza compostos a base de tetracloros, silanos, e organosilanos<sup>9</sup> e o segundo parte de silício metálico.

A redução carbotérmica consiste na mistura de sílica e carbono, em atmosfera inerte, em temperaturas acima de 1500°C. Esta última é a maneira mais amplamente utilizada devido a facilidade de acesso aos reagentes de partida, geralmente areia fina e carvão, e o menor custo de produção de alguns processos.

O processo Acheson ainda é o mais utilizado em escala industrial, conduzido através de ativação térmica com eletrodos de grafite a arco submerso, com a temperatura de formação do SiC entre 2200 a 2400°C. Outros métodos são descritos para a redução carbotérmica, como o uso do plasma térmico com arco transferido e a irradiação de micro-ondas.

### 2.4.2 Redução carbotérmica em forno de micro-ondas

A redução carbotérmica da SiO<sub>2</sub> via metodologia de micro-ondas é de grande interesse devido ao menor tempo de processamento e baixo custo quando comparado com o método convencional em forno eletrotérmico.

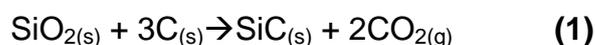
Muitos trabalhos reportam a produção de carbetos de silício via radiação de micro-ondas com a utilização de um forno doméstico, desta forma, serão citados abaixo alguns autores que serviram de base para a realização dos experimentos e adaptações deste projeto.

O pesquisador Carlos Renato Rambo, em um trabalho publicado pelo IPEN, utilizou como fonte de carbono e sílica somente a palha de arroz, e para o rápido e eficiente aquecimento dos reagentes, fez uso em um cadinho constituído de carbetos de silício, que é um material susceptível para a faixa das micro-ondas.

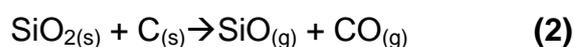
Outro trabalho que descreve a redução carbotérmica através desta metodologia, utilizando negro de fumo como fonte de carbono, foi feito pelos pesquisadores E. Fagury-Neto, W. Mariano e R. Kiminami, da Universidade de São Carlos (UFSCar). Os ensaios foram feitos em cadinhos de alumina, que é um material transparente à radiação de micro-ondas, pois neste caso o negro de fumo aquece consideravelmente nesta faixa de radiação devido ao grafite presente em suas camadas.

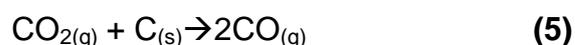
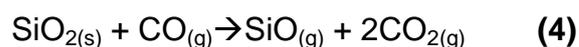
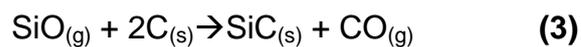
#### **2.4.3 Mecanismo de formação do SiC na redução carbotérmica**

A síntese do SiC através da redução carbotérmica é representada pela equação:



O mecanismo comumente aceito na formação do SiC é a reação gás-sólido entre SiO e C, pois quando o SiO<sub>2</sub> em contato com o C está sendo reduzido, o SiO é um produto intermediário na formação do SiC. As reações mostradas nas equações (2-5) representam o mecanismo mais razoável pelo qual ocorre o processo de redução<sup>10</sup>.



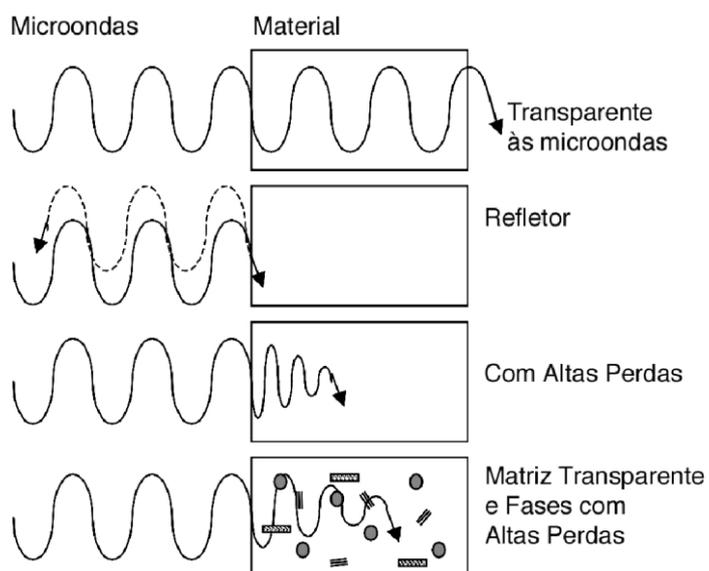


## 2.5 Fundamentos teóricos da interação de micro-ondas com materiais

Micro-ondas são ondas eletromagnéticas na faixa de frequência de 0,3 a 300 GHz e comprimentos de onda correspondentes de 1m a 1mm. Obedecem as leis da óptica e podem ser transmitidas, absorvidas ou refletidas, dependendo do tipo de material exposto.

Através da **Figura 5**, pode-se observar que existem basicamente três tipos de materiais, com relação à forma de interação com as micro-ondas.

**Figura 5. Materiais e a interação com as micro-ondas**



Os materiais transparentes às micro-ondas permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia. Um exemplo dessa categoria de materiais é a alumina, em temperatura ambiente.

Os materiais opacos refletem as ondas eletromagnéticas, sendo os metais os principais representantes dessa categoria. Nos metais as micro-ondas penetram apenas alguns micrômetros de profundidade e produzem uma forte vibração nos seus elétrons deslocalizados. Em casos de camadas de metal muito fina, como numa folha de alumínio, as camadas podem se tornar tão quentes que evaporam o metal e produzem pequenos arcos elétricos e descargas. Em grandes objetos metálicos, por outro lado, quase toda a radiação é refletida e apenas uma pequena parte se dissipa em forma de calor.

A última categoria de materiais pode ser subdividida em duas. A primeira subdivisão abrange os materiais com elevadas perdas dielétricas, tais como  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SiC}$  entre outros. Esses materiais interagem com as micro-ondas absorvendo-as eficientemente, o que provoca o seu rápido aquecimento. A segunda subdivisão é a de materiais de absorção mista, em que a matriz é um isolante com baixas perdas, e a fase dispersa (ou fases) é constituída por materiais com altas perdas dielétricas<sup>11</sup>.

### **2.5.1 O aquecimento de materiais dielétricos**

O grau de interação (absorção) das micro-ondas 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), sendo ambas função da frequência de radiação:

$$\epsilon(\omega)^* = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon_0 (\epsilon_r'(\omega) - i\epsilon_r''(\omega))$$

onde  $i = (-1)^{1/2}$ ,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\epsilon_r'$  é a constante dielétrica relativa,  $\epsilon_r''$  é a constante de perda dielétrica relativa e  $\omega$  é a frequência angular. A constante dielétrica é a medida da quantidade de energia armazenada no material na forma de campo elétrico, enquanto o fator de perdas é uma medida da energia dissipada na forma de calor dentro do material<sup>12</sup>.

Quando a radiação de micro-ondas 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 ions, 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.

Os mecanismos de aquecimento, a condução e a polarização, geram perdas em determinadas frequências e não é fácil diferenciar entre os dois processos. Dessa forma, as perdas são combinadas em um único fator, denominado fator de perdas efetivas ( $\epsilon_{\text{eff}}$ ). O parâmetro comumente utilizado para descrever essas perdas de energia é a tangente de perdas, ou fator de dissipação:

$$\text{tg } \delta = \epsilon_{\text{eff}}/\epsilon'$$

A tangente de perdas indica o tempo de defasagem entre a aplicação do campo e a polarização do material. Esse tempo provoca uma diferença de fase na corrente induzida no dielétrico, sendo essa diferença definida em termos do ângulo  $\delta$ . Assim, a tangente de perdas indica uma perda de energia devido ao tempo necessário para a polarização do material e também está relacionada com o armazenamento de carga<sup>13</sup>.

No processo térmico convencional, ocorre, inicialmente, o aquecimento da superfície do material e só em seguida, através de processos de convecção e condução, a energia térmica é transferida para o interior. Em contraste, a energia de micro-ondas é transformada em calor diretamente dentro do material através da interação de moléculas e átomos com o campo eletromagnético, o que possibilita o aquecimento interno e volumétrico do material, provocando a formação de gradientes de temperaturas e fluxos de calor invertidos.

### **2.5.2 O forno e a propagação das micro-ondas<sup>14</sup>**

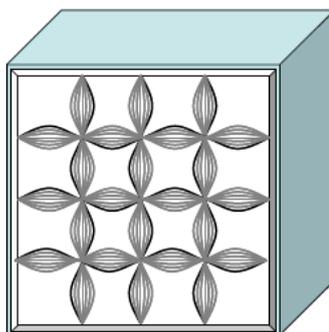
O magnetron, o gerador das micro-ondas no forno, possui uma antena que se estende até o topo do tubo que capta e irradia a energia dessas ondas para a câmara de cozimento através do guia de ondas.

O guia de onda nada mais é do que um tubo oco de metal retangular ou elíptico de dimensões comparáveis ao comprimento de onda utilizado. Esses tubos são fabricados em metais que tenham a capacidade de refletir e direcionar as micro-ondas até o interior da câmara de cozimento.

Os modos de vibração das micro-ondas caracterizam-se pela formação de ondas estacionárias tendo as paredes como condições de contorno, pois as micro-ondas devem ficar confinadas no interior do tubo.

Ondas confinadas entre duas paredes, como as micro-ondas na câmara de cozimento ou uma corda presa pelas duas extremidades e posta a vibrar, sofrem reflexões que fazem com que haja ondas deslocando-se em sentidos opostos. Essas ondas de mesma frequência, amplitude, velocidade e direção, mas com sentidos opostos, se sobrepõem. A superposição pode formar ondas estacionárias, dependendo da relação entre o comprimento de onda e da distância entre as extremidades.

**Figura 6. Formação de ondas estacionárias na cavidade do forno**



Para evitar o surgimento de corrente elétrica nas paredes dos guias, os nodos das ondas estacionárias devem coincidir com as paredes do tubo. Para satisfazer essa condição, a distância entre as paredes da câmara de cozimento deve ser um múltiplo inteiro de meio comprimento de onda das micro-ondas utilizadas no processo.

Como as micro-ondas utilizadas têm uma frequência de 2,45 GHz, um comprimento de onda corresponde à 0,1224 m e meio comprimento de onda vale 6,12 cm. Portanto as dimensões internas da câmara de cozimento deverão ser múltiplos inteiros de 6,12 cm.

Devido ao fenômeno de interferência, o aquecimento na câmara não é homogêneo, alguns pontos são frios devido às interferências destrutivas, e outros aquecem consideravelmente, sendo conhecidos como *hot spots*.

A parte externa frontal contém uma porta com mecanismo travador e uma janela transparente que contém uma grade metálica cujos orifícios têm dimensões muito menores que o comprimento de onda das micro-ondas. Esses dispositivos têm uma função de segurança muito importante, pois eles têm como objetivo impedir o vazamento das micro-ondas.

Os órgãos competentes, como a ANVISA, estabelecem padrões de segurança para a operação de aparelhos que utilizam radiações no seu funcionamento. Para os fornos de micro-ondas, os padrões obrigatórios, relativos a vazamentos permissíveis em 5 cm, partindo da vedação da porta, não podem ultrapassar 1 miliwatt por centímetro quadrado ( $1 \text{ mW/cm}^2$ ) para um forno recém produzido, e  $5 \text{ mW/cm}^2$  durante a sua vida útil.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

O trabalho tem como objetivo geral a obtenção de carbeto de silício (SiC) através da redução carbotérmica da sílica em forno de micro-ondas, de forma a obter um produto com alto valor agregado utilizando matéria prima e fonte de energia baratas e de fácil acesso.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos estão relacionados às melhoras no processo de obtenção do produto final, podendo ser divididos em:

- Obtenção de sílica a partir da matéria prima casca de arroz.
- Caracterização de contaminantes metálicos através da técnica de ICP-MS.
- Adaptações no forno de micro-ondas para a reação.

- Testes de aquecimento de materiais susceptores para a faixa de radiação utilizada.
- Caracterização do produto SiC através da técnica de difração de raios-X.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Processamento da Casca de Arroz

Os procedimentos experimentais descritos foram realizados no Laboratório de Ensino de Química Analítica, situado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Foram pesadas duas amostras de casca de arroz, uma delas foi lavada com água deionizada a quente (C1) e a outra sem a etapa de lavagem (C2), para ter uma ideia dos contaminantes provenientes da sujeira do material, e se esta etapa se mostra indispensável para a qualidade da sílica. As cascas lavadas com água deionizada foram desidratadas em estufa a 70°C por 12 horas.

**Tabela 2 – Percentual em massa de cinzas**

Cascas de arroz (g)	Cinzas (g)	% em massa
C1– 40,00	5,30	13,25
C2– 40,00	4,64	11,60

#### **4.1.1 Tratamento Térmico**

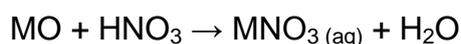
Amostras de cascas de arroz previamente secas foram transferidas para capsulas de porcelana e a calcinação foi realizada em forno mufla (Quimis, modelo Q318.24). A faixa de temperatura foi avaliada entre 650 e 850°C. Inicialmente a porta do forno foi mantida aberta para a saída de gases da combustão, até aproximadamente 400°C, e então foi mantida fechada com a temperatura máxima por uma hora.

A análise visual dessas amostras indicou a presença de resíduos carbonáceos até a faixa de 750°C, com a coloração acinzentada.

Na temperatura de 800°C, a amostra apresentou a coloração branca, praticamente livre de resíduos carbonáceos. Este é um pré requisito para este trabalho, visto que a única fonte de carbono para a reação deve vir do carvão com elevado grau de pureza.

#### **4.1.2 Tratamento Ácido**

O tratamento com solução ácida é utilizado para a remoção das impurezas metálicas, a reação elementar para esse processo é:



As duas amostras foram lavadas com solução ácida de HNO<sub>3</sub> (Synth 65%) de concentração 3 mol.L<sup>-1</sup>, e mantidas sob agitação durante 2 horas. Após 10 horas de repouso as soluções ácidas foram coletadas, para a análise dos metais contaminantes que foram removidos com o tratamento.

As cinzas foram retidas em um filtro de placa porosa nº 3 e lavadas com água deionizada até a água atingir o pH entre 6 e 7. As amostras sólidas foram desidratadas em estufa a 80°C por 24 horas.

#### **4.2 Preparo dos reagentes**

A relação estequiométrica da reação SiO<sub>2</sub> e C é 1:3, mas a proporção adotada foi 1:3,5, isto devido as perdas do carbono que ocorrem na presença

de oxigênio, considerando que a câmara não possui um sistema perfeito de vedação.

A moagem e mistura dos reagentes foi feita em um almofariz de porcelana. Foram utilizadas amostras de 1,00g para os ensaios no forno.

### 4.3 Adaptações no forno micro-ondas

O aparelho utilizado para a reação foi um forno de micro-ondas doméstico, da marca Eletrolux, modelo MEP41, com 1200W de potência. Algumas adaptações foram feitas para a realização dos experimentos, que serão descritas a seguir:

- Remoção do prato de vidro e do suporte do prato de vidro presente na cavidade interna do forno, assim também como do motor que controla o movimento de rotação deste sistema.
- O orifício do suporte do prato foi utilizado para a entrada de um tubo, que foi conectado com um cilindro de gás argônio.
- Abertura de um orifício de 30 cm de diâmetro na parte inferior do forno para a passagem de um termopar.
- Inclusão de um cooler (FAN Evercool80mm) na parte lateral do forno, ao lado do magnetron, para evitar o aquecimento das partes sensíveis do aparelho.

**Figura 7. Forno de micro-ondas adaptado**



### 4.4 Redução Carbotérmica da SiO<sub>2</sub> em Forno Micro-ondas

Uma amostra de 1,00g foi transferida para um cadinho de carvão de silício, e o cadinho revestido com manta térmica. Foi utilizada uma base de cerâmica refratária para posicionar o cadinho no forno.

Testes foram realizados para definir as regiões de maior aquecimento no forno, pois a interferência das ondas promove um aquecimento não homogêneo na câmara. O cadinho foi posicionado nesta região de interferência construtiva das ondas.

A vazão de gás argônio adotada foi na faixa de  $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  e o ensaio teve início após dois minutos de circulação do gás na câmara do forno.

Dez ciclos de 3 minutos foram realizados, com intervalos de 30s, para evitar o fenômeno conhecido como *thermal runaway* e garantir um aquecimento mais homogêneo da amostra.

A temperatura aproximada da reação foi medida através do termopar tipo K que foi colocado próximo ao cadinho, e medidas do vazamento da radiação foram feitas com uso de um detector de radiação de micro-ondas, de forma a garantir a segurança do experimento.

#### **4.5 Métodos de caracterização**

A caracterização química das impurezas metálicas presentes na sílica foi feita através da instrumentação de Espectroscopia de Massas com Plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), marca Perkin Elmer, modelo NexION 300D.

A caracterização estrutural do produto SiC foi realizada através da técnica de Difração de Raios-X, marca Breker, modelo D2PHASER.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos contaminantes metálicos

Os metais extraídos das cinzas da casca de arroz com o tratamento ácido foram determinados através de uma análise semi-quantitativa multi-elementar, em ICP-MS. A técnica se baseia na medida da razão massa/carga dos íons, que são gerados a partir de uma tocha de plasma.

A relação entre a concentração dos metais e o percentual em massa dos óxidos foi determinada:

**Tabela 3. Percentual em massa de óxidos metálicos extraídos das cinzas**

Óxidos	% em massa C1	% em massa C2
Na <sub>2</sub> O	0,20	0,15
MgO	0,33	0,42
CaO	0,63	0,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,03
MnO	0,05	0,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,04

Comparando os resultados com a literatura, nota-se que a remoção do óxido de alumínio não foi eficiente, devido ao fato de ser um óxido anfótero.

O elemento cálcio apareceu em maior quantidade do que a esperada, podendo ter origem na interferência espectroscópica do íon  $^{40}\text{Ar}^+$ , que é um constituinte da tocha de plasma do equipamento.

A amostra previamente lavada apresentou valores menores comparados com a amostra submetida a calcinação sem a limpeza prévia, exceto para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Na análise de elementos traços notou-se a presença de diversos metais que não são constituintes da casca de arroz, a citar: Sr, Ba, Cu, Rb e Pb. Todos eles tiveram suas quantidades reduzidas para a amostra que foi previamente lavada, indicando que a contaminação ocorre durante o processamento do arroz.

A remoção dos metais contaminantes foi feita com soluções de ácido nítrico devido ao fato de o íon nitrato possuir todos os seus sais solúveis, dessa forma, é o ácido mais indicado para a remoção de metais. A extração se mostrou eficiente sem a necessidade de lixiviação ácida. Estudos posteriores vão indicar se o uso de diferentes ácidos altera a obtenção do produto carbeto de silício.

## **5.2 Determinação da potência média do forno de micro-ondas**

No decorrer dos experimentos realizados notou-se que a potência do forno micro-ondas diminuía a medida as reações eram conduzidas. A alta temperatura gerada dentro do forno danificou de alguma maneira os dispositivos do aparelho, e um monitoramento da potência do forno se fez necessária para manter a reprodutibilidade dos ensaios.

A determinação de potência média absorvida do forno de micro-ondas foi realizada utilizando-se o método do aumento da temperatura da água. É conhecido que esta elevação de temperatura ( $\Delta T$ ) é diretamente proporcional à potência da radiação de micro-ondas.

$$P = nC_p(\Delta T)/t$$

Onde  $n$  é o número de moles da água;  $C_p$  é a capacidade calorífica molar da água ( $75,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ );  $\Delta T$  é a variação de temperatura observada e  $t$  é o tempo de irradiação.

Para as medidas utilizou-se um béquer de 250 ml e um termômetro com variação de temperatura de 0 à 200 °C. Colocou-se 200 g de água destilada no béquer, o que equivale a 11,11 mols de água, e mediu-se a temperatura antes da irradiação. O béquer foi disposto no centro da cavidade do forno e irradiado por 60 s. Após o aquecimento, a temperatura final da água foi rapidamente mensurada. A medida inicial, antes do experimento, forneceu um valor de 400W, isto equivale a um terço do valor da potência emitida.

As medidas através deste método somente nos fornece uma ideia da potência média absorvida, que é diferente da potência emitida (fornecida pelo fabricante) e também não leva em conta as perdas de energia para o meio, mas se mostrou uma maneira fácil de monitorar o bom funcionamento do aparelho.

### **5.3 Determinação dos hot spots**

Em um forno micro-ondas ocorre um aquecimento não-homogêneo dentro da câmara de aquecimento, devido as interferências que ocorre entre as ondas conforme refletem na parede do forno.

As posições de maior interferência (construtiva) foram determinadas experimentalmente distribuindo marshmallows no forno de maneira uniforme, e após 30 segundos de aquecimento alguns caramelizaram e outros somente derreteram. Quatro pontos foram marcados na base do forno e um deles foi utilizado para todos os experimentos.

### **5.4 Medidas de temperatura**

Inicialmente as medidas de temperatura eram obtidas através de um termopar tipo K. O cabo de condução do sinal foi introduzido por um orifício

posicionado na base do cadinho, e a leitura era realizada em um medidor externo. Entretanto, as altas temperaturas danificaram este sistema.

No segundo sistema de medidas de temperaturas empregou-se um termômetro infravermelho com feixe duplo, marca AKSO AK35 com faixa de operação de -60 até 1500 °C. Com este sistema de medida, a coleta da temperatura era realizada da seguinte forma: após o forno encerrar o tempo de irradiação programado, a porta era aberta, e a medida realizada. Nesse sistema, as medidas não apresentavam precisão uma vez que a temperatura só era obtida depois da abertura da porta e retirada do bquer.

## **5.5 Testes com cadinhos**

Devido ao aquecimento seletivo que ocorre via irradiação de micro-ondas, testes foram realizados com cadinhos de diferentes materiais para definir o melhor susceptor, isto é, o material que absorve de maneira mais eficiente a energia das ondas e dissipa em forma de calor para o meio. Foram avaliados os fatores temperatura e tempo necessário para o aquecimento.

### **5.5.1 Carbetto de silício**

O cadinho constituído de carbetto de silício mostrou um aquecimento rápido nos primeiros testes, em apenas 3 minutos apresentou uma coloração rubra, mas no decorrer dos experimentos perdeu a eficiência.

Dessa forma, não foi possível atingir a energia necessária para a redução carbotérmica com o uso desse material, pois quando as condições do forno foram otimizadas para a reação, a alta temperatura não foi atingida pelo cadinho.

O carbetto de silício é o material mais utilizado como susceptor em reações conduzidas via irradiação de micro-ondas e muitos trabalhos indicam seu aquecimento em temperaturas na ordem de 1500°C. É provável que estes resultados publicados se referem apenas aos primeiros ensaios, visto que

ocorre algum fenômeno de saturação do material, como a deposição de uma camada de algum material refletor da radiação.

**Figura 8. Cadinho de carbeto de silício**



### **5.5.2 Porcelana**

Os cadinhos de porcelana foram revestidos com uma fina camada de grafite, pois a porcelana é transparente à radiação e não teve um aquecimento considerável quando sozinha. Através do uso de um spray, uma fina camada de grafite foi depositada na superfície interna do cadinho.

O grafite possui elétrons deslocalizados que respondem às micro-ondas de forma rápida, e se mostrou um melhor susceptor do que o carbeto de silício. Porém, o rápido aquecimento gerou trincas em alguns cadinhos e foi necessário o teste de um material mais resistente aos choques térmicos.

**Figura 9. Cadinho de porcelana**



### **5.5.3 Cerâmica refratária**

O material majoritário nas cerâmicas refratárias é a alumina, transparente às micro-ondas, e fez-se necessário o mesmo procedimento adotado para o cadinho de porcelana, o uso do grafite como susceptor.

**Figura 10. Cadinhos de cerâmica refratária**



O cadinho mais claro (iglu), à direita, foi doado pela ex-professora do Departamento de Química e ceramista Marina Uieara, e os outros com cerâmica vermelha foram confeccionados a partir de uma argamassa refratária.

No iglu foi necessário a abertura de um orifício na tampa, para a saída e entrada de gases, porém a tampa inviabilizou o aquecimento do grafite, indicando que muitos materiais presentes na cerâmica clara refletem as micro-ondas. Os experimentos realizados sem a tampa mostrou uma melhor eficiência, com uma alta taxa de aquecimento devido à camada de grafite e sem gerar trincas na base.

Os cadinhos com cerâmica vermelha estouraram durante os ensaios devido a presença de óxido de ferro III, e os pedaços geraram arcos elétricos dentro do forno.

No cadinho do centro, ao invés da fina camada de grafite optou-se por introduzir um tarugo de grafite com espessura de 1cm e o material não apresentou cor rubra. O maior empacotamento das camadas de grafite impossibilitam o aquecimento deste material, efeito similar acontece com os metais.

## **5.6 Redução carbotérmica em forno micro-ondas**

Os ensaios foram realizados conforme descrito na metodologia. O sistema reacional foi montado em uma posição onde o aquecimento pelas micro-ondas é máximo.

A sílica e o carbono na forma amorfa são transparentes às micro-ondas, sendo necessário o uso de cadinho com um material susceptor.

Nos primeiros ensaios a perda de carbono em forma de  $\text{CO}_2$  foi significativa, sendo necessário isolar o sistema reacional com uma tampa constituída de um material transparente às radiações das micro-ondas. Desta forma, para manter a atmosfera inerte de argônio durante a redução carbotérmica, um béquer grande foi utilizado como tampa do sistema.

A temperatura requerida para a reação não foi atingida com o uso do cadinho de carbetto de silício.

**Tabela 4. Ciclos de aquecimento (cadinho de SiC)**

Ciclo (min)	Temperatura (°C)
3	280
3	434
3	720
3	880
3	860

O cadinho de porcelana, apesar das trincas geradas devido ao choque térmico mostrou a melhor desempenho, atingindo temperaturas na ordem de  $1500^\circ\text{C}$ . Não foi possível uma medida da temperatura pois a taxa de aquecimento foi muito elevada, em apenas 15 segundos a superfície interna do cadinho apresentou coloração rubra intensa, que final de cada ciclo perdia a incandescência rapidamente.

Foram realizados seis ciclos de 30 segundos para todos os cadinhos revestidos com a camada de grafite.

Na foto abaixo, obtida logo após o término do último ciclo, a incandescência do cadinho evidencia uma temperatura acima de  $1000^\circ$ .

**Figura 8. Sistema reacional**



### 5.7 Resultados preliminares

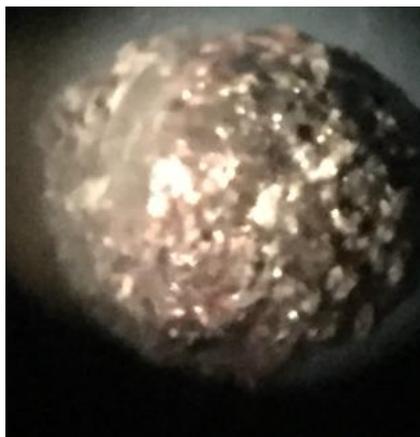
Após os testes, as amostras foram colocadas em um forno mufla e calcinadas até a temperatura de 850 °C para a eliminação do carbono residual.

Para os três cadinhos utilizados, o de carbeto de silício não apresentou a formação do produto, pois as cinzas apresentaram coloração branca, característica somente da sílica.

As amostras que utilizaram os cadinhos com camada de grafite apresentaram uma cor cinza, possivelmente uma mistura da sílica que não reagiu e do carbeto de silício formado na reação.

O carbeto de silício foi obtido em forma de pó e também depositado sobre a superfície de uma forma vitrificada da sílica, no cadinho de porcelana, como mostra a foto abaixo obtida através de um microscópio ótico.

**Figura 9. Camada de SiC depositada sobre SiO<sub>2</sub>**



### 5.8 Difratoograma dos produtos da reação

A caracterização do carbetto de silício foi realizada através da técnica de difração de raios-x, que se baseia no fenômeno de espalhamento da radiação, quando esta atinge os planos cristalográficos de um cristal. O comprimento de onda dos raios-x são próximos ao comprimento das distâncias atômicas num sólido cristalino, sendo possível definir as posições dos átomos e a atribuição da sua estrutura cristalina.

A equação conhecida como lei de Bragg, nos dá a relação entre as posições angulares dos feixes difratados reforçados, em termos do comprimento de onda do feixe de raios-x incidente e da distância interplanar  $d_{hkl}$  dos planos cristalográficos,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

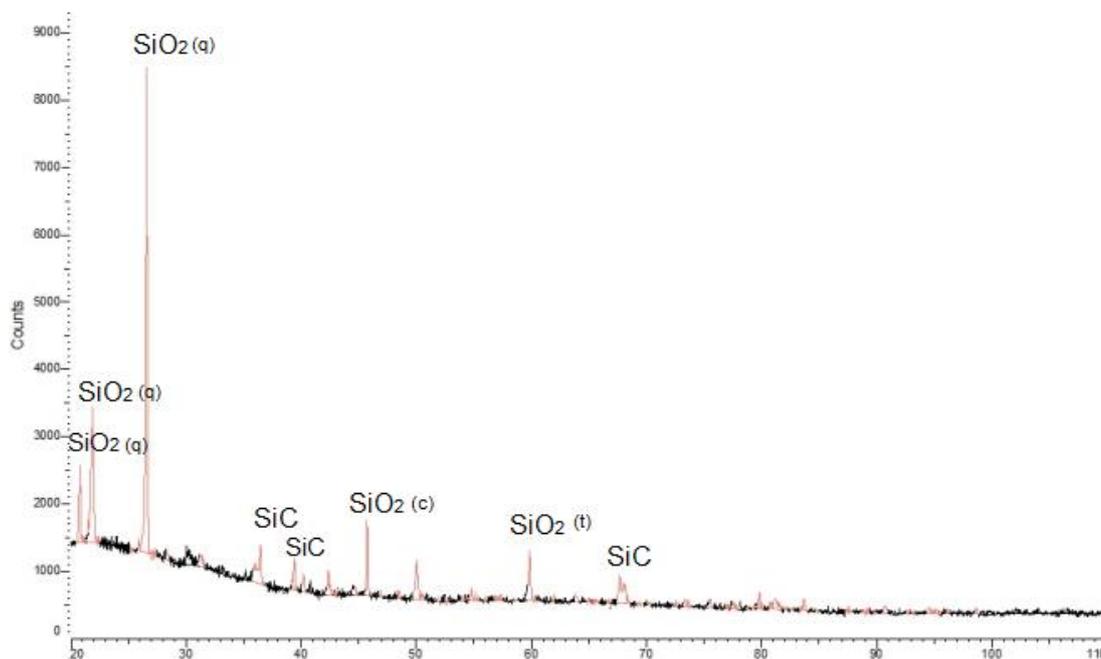
Na maior parte dos casos, usa-se difração de primeira ordem, em que  $n = 1$ ; neste caso, a lei de Bragg toma a forma:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

A coleta foi feita numa faixa de varredura de  $20 - 110^\circ$  ( $2\theta$ ), num passo de  $0,4^\circ$ .

O resultado do difratograma indicou pouca formação do produto, pois sinais atribuídos ao carbetto de silício foram muito pequenos quando comparados com os sinais da sílica.

**Figura 10. Difratoograma do pó da mistura  $\text{SiO}_2$  e SiC**



Os maiores sinais referem-se à sílica na forma de quartzo (q), sendo que também aparece na formas de cristobalita (c) e tridimita (t), fases que são formadas em temperaturas acima de 1300°C. As atribuições dos sinais foram feitas com base na comparação com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

## **6. CONCLUSÃO**

O uso do carvão de silício como material suscepto mostrou-se inviável devido a perda da capacidade de aquecimento com o tempo. Este problema não foi relatado em nenhum trabalho que usou esse material como suscepto, de modo que os resultados devem se referir à apenas alguns testes iniciais. Dessa forma, a pesquisa mostrou-se em uma área ainda pouco explorada e com dificuldades para gerar um aquecimento eficiente.

Os testes com grafite foram positivos, mas não atingiu a performance necessária para uma reação de bom rendimento. Sendo assim, estudos posteriores serão conduzidos para definir um material que suporte as altas temperaturas geradas pelo grafite.

Outra alternativa que será o uso de diferentes fontes de carbono para a redução carbotérmica da sílica, partindo de reagentes previamente tratados.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HOUSTON, D. F. Rice: chemistry and technology. **American Association of Cereal Chemists**, St. Paul, 301-352p, 1972.
2. KAPUR, P. C. Production of reactive bio-silica from the combustion of rice husk in a tube-in-basket (TiB) burner. **Powder Technology**, 1ed, v 44, 63-67p, 1985.
3. BODDY, A. M. et al. The effect of product form of silica fume on its ability to control alkali-silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 30, 1139-1150p, 2000.
4. KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM J.; KUMAR T. J. MAHAJAN Y., **Ceram. Soc.** v 21, 99p., 2000.
5. DEBACHER, N. A. *et al.* Produção de Hidrogênio e Negro de Carbono a partir da Degradação de Metano por Plasma Térmico. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, n.1, 103-114p, 2014.
6. NASSAU, K. Moissanite: a new synthetic gemstone material. **J. Gemm**, 26 (7): 425-438p, 1999.

7. ACHESON, E. G. (Washington, D.C.) **Production of artificial crystalline carbonaceous materials**. United States Patent 492767, fev. 1893.
8. YAMADA, K.; MOHRI, M. Properties and applications of silicon carbide ceramics. In: Somiya, S.; Inomata, Y. Silicon carbide I: Fundamental and solid reaction. London: **Elsevier**, v. 1, Cap. 2, 13-44p, 1991.
9. PRADO, R.J. Análise das propriedades químicas, morfológicas e estruturais de filmes finos de  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$  depositados por PECVD. **Bibliotecas Digitais de Teses e Dissertações da USP**. Tese de doutorado. 2001
10. CHEN, S.; LIN, C. Phase transformations in silicon containing solid sample during synthesis of silicon carbide through carbothermal reduction of silicon dioxide. **Journal of Materials Science Letters**, v.17 657-659p, 1998.
11. SUTTON, W.K.; "Microwave Processing of Ceramic Materials", **Ceram. Bull.**, 68 [2] ,1989.
12. ABRAHAM, M; BECKER R. **The classical theory of electricity and magnetism**. 2ed., London: Blackie & Son, 288p., 1952.
13. HENCH, L.L. WEST, J.K. **Principles of electronic ceramics**. New York USA: John Wiley & Sons, 234p., 1990.
14. MAI, I., BALZARETTI, N. M. & SCHMIDT, **Textos de apoio ao professor de física - IF-UFRGS**, J. E. v.18 n.6 2007

