

JOSÉ DA SILVA JUNIOR

**OBTENÇÃO DE XEROGEL DE SÍLICA
A PARTIR DAS CASCAS DE ARROZ EM UMA
APROXIMAÇÃO *BOTTOM-UP* PARA PRODUÇÃO DE
MATERIAIS EM ELETRÔNICA**

**FLORIANÓPOLIS
2009**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**OBTENÇÃO DE XEROGEL DE SÍLICA
A PARTIR DAS CASCAS DE ARROZ EM UMA
APROXIMAÇÃO *BOTTOM-UP* PARA PRODUÇÃO DE
MATERIAIS EM ELETRÔNICA**

Dissertação submetida à
Universidade Federal de Santa Catarina
como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica

José da Silva Junior

Florianópolis, junho de 2009

**OBTENÇÃO DE XEROGEL DE SÍLICA
A PARTIR DAS CASCAS DE ARROZ EM UMA
APROXIMAÇÃO *BOTTOM-UP* PARA PRODUÇÃO DE
MATERIAIS EM ELETRÔNICA**

José da Silva Junior

‘Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica, Área de concentração em Materiais e Dispositivos Eletrônicos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina’

Carlo Requião da Cunha, Ph. D.
Orientador

Denizar Cruz Martins, Dr.

Ubirajara Pereira Rodrigues Filho, Dr.

Carlos Renato Rambo, Dr.

Este trabalho é dedicado à Vó Quininha

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha gratidão primeiramente ao Professor Carlo Requião da Cunha pela confiança disponibilizada durante todas as etapas deste trabalho, à Agência de Financiamento CNPq pelo apoio a este projeto e a todos que colaboraram para sua realização: Dona Ana e Seu João da Indústria de Arroz Soltinho, de São José. Professor Flávio, Professor Marcos, Geison, Paulo Renato, Claudia, Solange e aos demais colegas do Departamento de Farmácia. Professor Ubirajara, Flávio e Adriano do Instituto de Química da USP de São Carlos. A todos os colegas do Laboratório de Circuitos Integrados que estiveram sempre presentes e disponíveis para oferecer idéias e comentários. Aos familiares e em especial à minha Noiva Vanessa, presente todo o tempo em que esse trabalho foi realizado e à família Argenta pelos ótimos momentos de fraternidade.

Resumo da Dissertação apresentada à UFSC como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

OBTENÇÃO DE XEROGEL DE SÍLICA A PARTIR DAS CASCAS DE ARROZ EM UMA APROXIMAÇÃO *BOTTOM-UP* PARA PRODUÇÃO DE MATERIAIS EM ELETRÔNICA

José da Silva Junior

junho/2009

Orientador: Carlo Requião da Cunha

Área de concentração: Materiais e Dispositivos Eletrônicos

Palavras-chave: Sílica. Xerogel. Cascas de Arroz. Sílica gel

RESUMO: O presente trabalho tem por objetivo desenvolver uma rota de obtenção de dióxido de silício a partir das cascas de arroz, realizando um pré-tratamento com água régia, solução piranha e pirólise em mufla a 600 °C por 4 horas. Com estes procedimentos buscou-se um grau de pureza acima dos 99%, adequado ao uso do material na síntese de uma matriz microporosa que servirá ao desenvolvimento de dispositivos eletrônicos futuramente. Realizou-se, em cada etapa de separação da sílica, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, fluorescência e difração de raios X, com o objetivo de conhecer as etapas de separação da matéria orgânica e as mudanças de composição e estrutura ocorridas no pré-tratamento e na pirólise final em mufla. Com o dióxido de silício obtido a partir das cascas de arroz foram sintetizados géis dentro do processo Sol-Gel, com a solubilização alcalina, a precipitação ácida, a moldagem, a gelificação, o crescimento do gel e a secagem para obter o xerogel. Foi verificado que os xerogéis produzidos, ao secarem, apresentaram fraturas causadas por pressões capilares geradas na microporosidade que impossibilitou a preservação do volume inicial, elemento fundamental no projeto de dispositivos eletrônicos. É apresentada uma via para evitar a degradação do volume das amostras, através da secagem supercrítica, utilizando dióxido de carbono na substituição da fase líquida. Isto atenuaria as pressões capilares no ato de remoção dos solventes dispersos, eliminando as correntes de fuga e permitindo a construção dos dispositivos.

Abstract of Dissertation presented to UFSC as a partial fulfillment of the requirements
for the degree of Master in Electrical Engineering

OBTAINING SILICA XEROGEL FROM RICE HULLS IN A BOTTOM-UP APPROACH TO PRODUCE ELECTRONIC MATERIALS

José da Silva Junior

june/2009

Advisor: Carlo Requião da Cunha

Area of concentration: Electronic Materials and Devices

Keywords: Silica. Xerogel. Rice Hulls. Silica gel.

ABSTRACT: This work aims at developing a route to obtain silicon dioxide from rice hulls with a chemical treatment of aqua regia and piranha solutions followed by pyrolysis in a muffle furnace at 600°C for 4 hours. Thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy with Fourier transform, X-ray fluorescence and X-ray diffractometry were performed at each step of the process in order to understand how the extraction of the organic matter occurred and what changes in the structure and composition of the material happened. This process allows one to obtain silicon dioxide with a purity level as high as 99.99%, which is appropriate for the use in the field of electronics. Gels were then prepared with the silicon dioxide obtained from rice hulls via Sol-Gel process. This synthesis consisted in alkali solubilization, acid precipitation, molding, gelification, aging and drying. It was verified that the dried xerogels exhibited cracks caused by capillary pressure in the microporosity, which eventually collapsed the gel. A solution to this volume shrinkage is presented and consists of reducing the capillary pressures with carbon dioxide supercritical drying. This procedure would remove the dispersed solvents and allows the use of the materials as a template for electronic devices.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	Silício e Dióxido de silício	13
2.1.1	Ocorrência e distribuição	14
2.1.2	Obtenção e processamento do silício	14
2.2	Sílica	15
2.2.1	Aplicações da sílica	16
2.3	Processo Sol-Gel	17
2.4	Biosílica	21
2.5	Sílica das Cascas de Arroz	23
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES.	25
3.1	Processo para obtenção do dióxido de silício.	25
3.1.1	Solubilização das cascas.	26
3.1.2	Oxidação da matéria orgânica.	29
3.1.3	Tratamento térmico.	30
3.2	Caracterizações do material obtido.	31
3.2.1	Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura	31
3.2.2	Fluorescência de raios X.	36
3.2.3	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.	38
3.2.4	Difração de raios X.	39
3.2.5	Granulometria por difração a Laser.	40
3.2.6	Microscopia eletrônica de varredura.	40
3.3	Produção do Xerogel de sílica.	43
3.3.1	Solubilização alcalina.	43
3.3.2	Precipitação ácida.	44
3.3.3	Secagem do gel.	46
4	APLICAÇÕES.	48
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.	50
	ANEXO 1 - Curva de granulometria.	52
	ANEXO 2 - Projeto de Câmara de Secagem supercrítica.	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Aspecto visual do aerogel.	18
Figura 2.	Região supercrítica no diagrama de fases.	19
Figura 3.	MEV da epiderme externa e interna das cascas de arroz.	22
Figura 4.	Cascas de Arroz.	25
Figura 5.	Cascas de Arroz moídas.	26
Figura 6.	Solubilização das Cascas de Arroz.	27
Figura 7.	Aspecto avermelhado das Cascas em Solubilização	28
Figura 8.	Oxidação das Cascas de Arroz.	29
Figura 9.	Cinzas das Cascas submetidas ao pré-tratamento.	30
Figura 10.	ATG e DSC da Amostra 1.	33
Figura 11.	ATG e DSC da Amostra 2.	33
Figura 12.	ATG e DSC da Amostra 3.	34
Figura 13.	ATG e DSC da Amostra 4.	34
Figura 14.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier.	38
Figura 15.	Difração de raios X	39
Figura 16.	Micrografia da sílica das cascas de arroz, aumento de 50x.	41
Figura 17.	Micrografia da sílica das cascas de arroz, aumento de 500x	41
Figura 18.	Micrografia da sílica das cascas de arroz, aumento de 1000x	42
Figura 19.	Micrografia da sílica das cascas de arroz, aumento de 2000x	42
Figura 20.	Solubilidade da sílica amorfa em função do pH.	42
Figura 21.	Gel de sílica	43
Figura 22.	Pressão capilar em função do tamanho de poro.	44
Figura 23.	Aspecto visual das etapas de preparo do xerogel de sílica.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Identificação das amostras preparadas para análises	31
Tabela 2. Composições das amostras, em porcentagem, com FRX	36
Tabela 3. Diferença de resistividade entre o material sólido e poroso.	49

1 Introdução

A microeletrônica tem a prática permanente de buscar a miniaturização dos dispositivos e dos sistemas fabricados com o objetivo de aumentar a complexidade e a eficiência dos projetos que desenvolve. Ela trabalha em permanente inovação, como faz qualquer outra área que ofereça tecnologias, e cresce atrelada ao mercado estimulador do crescimento daqueles que produzem um número sempre maior de soluções a custos cada vez menores (CHRISTENSEN et al., 2008).

O desenvolvimento dos processos de integração de dispositivos eletrônicos com a finalidade de atender a demanda da sociedade de consumo foi o responsável por criar as ferramentas que caracterizaram o modo contemporâneo de operar. Tais soluções digitais disponíveis hoje ao alcance de todos são, antes de tudo, recursos para atuar no mundo, sem os quais o exercício da civilidade não teria por certo a mesma extensão. A oferta de produtos eletrônicos surgiu, assim, depois do avanço nos processos industriais de integração de dispositivos.

Todo processo industrial empregado atualmente para criar dispositivos integrados é realizado de maneira *top-down*, ou seja, de cima para baixo. Neste modo de produção, a execução do projeto é iniciada a partir de um volume com dimensões maiores que as apresentadas no produto final e realizada através da implementação de processos físicos e químicos de separação e de modificação dos materiais. A fabricação, então, consiste na tarefa de selecionar e remover as partes de um objeto inicial disponível, fazendo semelhança ao trabalho de um escultor que entalha as partes de um bloco de madeira e cria uma escultura. Esta prática pode ser visualizada na fabricação em modo *top-down* de circuitos integrados da tecnologia MOSFET. Aí, as pastilhas de silício de alta pureza (99.99999999%) passam por dezenas de etapas destinadas a depositar camadas micrométricas de material isolante ou condutor na sua superfície que posteriormente são removidas de maneira seletiva, com o auxílio das ferramentas ópticas chamadas máscaras. Deste modo, são desenhadas com precisão as camadas de material que vão compor o circuito integrado na superfície das pastilhas de silício (NAKA et al., 2007).

Dentro da linguagem de produção de dispositivos, um parâmetro característico para avaliar o estado da arte da tecnologia utilizada e o avanço no processo de miniaturização se traduz diretamente no tamanho do *pitch* - a distância entre linhas. Ele é definido como a distância entre duas linhas de um desenho de circuito integrado. A redução do *pitch* é que permite construir um dispositivo com mais funções dentro de uma mesma área, aumentando o número de linhas projetadas e a sua complexidade. Entretanto, isto exige que um circuito integrado seja fabricado usando uma tecnologia com maior precisão, com ferramentas mais caras e com procedimentos de operação mais restritos.

Ao reduzir o tamanho *pitch* para avançar no processo de miniaturização, a microeletrônica chega atualmente a um limite de operação dentro do modo *top-down*. Neste limite, fabricar o *pitch* de 45 nanômetros de distância em um canal de transistor MOSFET - o dispositivo básico dos integrados, conforme a última tecnologia lançada pela Intel (2009) - representa um esforço de industrialização ímpar, restringindo o número de grupos que podem atuar neste mercado. Deste modo, criar novos produtos em microeletrônica e seguir este estado da arte tornou-se uma atividade para empresas de grande porte como a Intel e a AMD.

Considerada a complexidade e o custo das tarefas a serem realizadas, as empresas menores e os grupos de pesquisa com orçamentos mais modestos estão em busca de novos processos de fabricação a fim de acompanhar a linha evolutiva da ciência e da engenharia de dispositivos eletrônicos. Como consequência destes avanços, surge a questão aqui exposta, de natureza econômica, mas também científica que foi responsável por criar uma situação de inversão na maneira de pensar e realizar estes processos, forçando a comunidade a iniciar uma busca partindo de outro ponto no plano de ação (LUNDSTROM, 2008).

Diante destas condições, o ponto de partida para o projeto e fabricação de novos dispositivos passou a ser a manipulação físico-química das moléculas que compõem os materiais. Esse modo de projeto chamado *bottom-up* prevê uma aproximação de baixo para cima, caracterizada pelas técnicas de construção, partindo dos blocos menores para dar forma final ao elemento projetado. A fabricação de componentes com dimensões de dezenas de nanômetros a partir de átomos e moléculas é uma tarefa nada fácil e tão trabalhosa quanto produzir circuitos integrados a partir de pastilhas de silício no processo *top-down*. Todavia, os

custos de operação e as ferramentas necessárias para o desenvolvimento de técnicas *bottom-up*, embora ainda longe da precisão e qualidade alcançadas com o processo *top-down*, são acessíveis aos grupos e empresas com menores orçamentos.

É neste contexto que surge, por sua vez, a grande área da nanotecnologia, um conceito constantemente em pauta nos assuntos de qualquer círculo de pesquisa atual. As nanociências e nanotecnologias são definidas, assim, pelo tamanho dos objetos e não pela natureza dos fenômenos estudados como em ótica, eletricidade, entre outros. Por esta razão, segue que elas são, por definição, multidisciplinares (CORRIU, 2009, p.1).

Neste novo paradigma de produção, a química evolui de uma ciência exploratória para uma ciência criativa, oferecendo as ferramentas que viabilizam o desenvolvimento dos projetos em dispositivos eletrônicos. Ela resolve uma grande variedade de problemas, da criação de novos materiais à síntese de sistemas auto-ordenados de alta complexidade e possui todos os requisitos para desenvolver as nanociências na aproximação *bottom-up*. (CORRIU, 2009, p. 4).

Sem dúvida, a física não está ausente desta aproximação: alguns dos nano-objetos mais conhecidos como o fulereno e os nanotubos de carbono podem ser obtidos somente por métodos físicos. Portanto, a física e a química ressurgem como parceiras naturais nas nanotecnologias, e, em particular, no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos.

Desta forma, as técnicas de síntese de uma variedade de estruturas coloidais, já bem conhecidas pelos físico-químicos, apresentam diversos processos que são encarados como ferramentas apropriadas ao projeto *bottom-up* (MYERS, 1999). Nesta área, uma variedade de materiais nanoestruturados com propriedades adequadas para servirem de matriz no projeto de engenharia eletrônica é disponibilizada por rotas químicas através de sínteses de auto-organização e processos Sol-Gel, entre eles, os materiais que apresentam microporosidade com tamanho de dezenas de nanômetros, dos quais serão trabalhados na presente dissertação.

Deste modo e dentro deste domínio foram orientados os estudos para a realização do presente trabalho. Assim, nesta dissertação apresenta-se o desenvolvimento de uma técnica de produção de dióxido de silício na estrutura gel

(xerogel), um colóide conhecido como sílica-gel, para que esta matriz seja empregada em trabalhos futuros na produção de dispositivos eletrônicos. Esta produção foi iniciada através da extração do dióxido de silício presente em um subproduto da indústria de alimentos, as cascas de arroz. A síntese que levou à produção do xerogel partiu do pó de sílica extraído das cascas buscando alcançar o grau de pureza tolerável em materiais usados na área de eletrônica, acima dos 99,999% (conhecido como o grau eletrônico de pureza). Com a finalidade de chegar neste grau de pureza empregando um subproduto da indústria foi desenvolvida uma rota de separação da matéria orgânica das cascas e, junto a isso, levantada uma série de análises de composição e de estrutura para acompanhar o processo em todas as etapas que levaram até a produção do dióxido de silício com pureza acima apresentada.

A extração da sílica da casca do arroz foi o caminho escolhido nesse primeiro contato com os processos Sol-Gel por ser uma via de baixo custo que permitiria as repetições necessárias no desenvolvimento das habilidades de manipulação do gel de dióxido de silício e o exercício de compreensão das etapas da síntese e dos conceitos envolvidos no preparo do xerogel de sílica.

Com a mesma finalidade, o uso de uma classe de reagentes químicos conhecida pelo nome de alcóxidos, como o tetraetilortosilicato (EKATERINA et al., 2006), tem servido na produção de sílica-gel de excelente qualidade. Tais reagentes são utilizados com este propósito desde o século dezenove¹, entretanto são precursores químicos que ainda hoje têm custos que proíbem a livre manipulação experimental de quem começa um trabalho nesta área.

Com a matriz de fácil acesso ao dióxido de silício, a síntese da sílica gel foi estudada em todas as suas etapas de processo até a obtenção do gel, a conhecer: a solubilização alcalina, a precipitação ácida, a moldagem do volume, a gelificação e a secagem. Todas as etapas do processo de obtenção do gel serão descritas, juntamente com os processos de extração do dióxido de silício das cascas de arroz, nos capítulos que compõem esta dissertação.

¹Cf. Ebelman (1846) e Graham (1864)

2 Revisão bibliográfica

2.1 Silício e Dióxido de Silício

O silício possui uma variedade de propriedades químicas e físicas das quais se faz uso nas tecnologias atuais. Ele é um elemento base para aplicações em materiais fundamentais como concretos, argilas e cerâmicas, e está presente também na composição de ligas metálicas, vidros, revestimentos e na moderna indústria de polímeros siliconados e de dispositivos eletrônicos. Greenwood (1997) considera que a tecnologia de produção do silício de grau eletrônico é talvez o exemplo mais elegante da relação entre a química e a física do estado sólido.

O dióxido de silício (SiO_2) e os silicatos estiveram intimamente conectados com a evolução da espécie humana desde tempos pré-históricos: o nome deriva do latim *silex* e dá nome a uma rocha conhecida como *flint* ou pederneira, usada na fabricação de ferramentas cortantes do período Paleolítico, há aproximadamente 500 mil anos (GREENWOOD, 1997).

O termo *sílica* é usado como uma curta referência ao nome completo do composto *dióxido de silício* e é empregado para se referir a todas as suas formas cristalinas, amorfas, hidratadas ou hidroxiladas (ILER, 1979). Por causa da alta afinidade do silício com o oxigênio, a busca pelo silício como elemento isolado terminou somente em 1823 quando J. J. Berzelius conseguiu reduzir K_2SiF_6 com potássio fundido (GREENWOOD, 1997, p.329). O nome para o elemento silício foi proposto em 1831 por Thomas Thomson.

2.1.1 Ocorrência e distribuição

O silício é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre (27%), atrás apenas do oxigênio (45%). Juntos, os dois elementos representam quatro a cada cinco átomos disponíveis próximo da superfície do planeta. Greenwood (1997) defende que a alta ocorrência de silício teria de estar envolvida com alguma modificação ocorrida na distribuição dos elementos durante a formação do sistema solar, visto que, no universo como um todo, este elemento está em sétimo lugar na ordem de abundância depois do hidrogênio, do hélio, do carbono, do nitrogênio, do oxigênio e do neônio. Além disso, o autor completa que tal assimetria na distribuição dos elementos do sistema solar deve ter resultado também na composição do próprio planeta Terra. Nestas condições, o núcleo, que compreende 31,5% de toda a massa do planeta, é considerado como tendo a composição aproximada a $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_2\text{Co}_{0.1}\text{Si}_3$. O manto (68% da massa) é constituído majoritariamente de óxidos densos e silicatos tais como a olivina $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, e a porção restante é formada por minerais silicosos menos densos, que flutuaram para a superfície e acumularam na crosta.

2.1.2 Obtenção e processamento do Silício

Todo o silício de grau metalúrgico (chegando até 99,999% de pureza) produzido hoje, invariavelmente, é processado através da redução da quartzita ou da areia, em forno de arco voltaico e na presença de uma porção estequiométrica de carbono. Este processo é realizado em temperatura de aproximadamente 2000 °C através das reações representadas pelas equações 1 e 2.



Este processo de redução carbotérmica é realizada em excesso de dióxido de silício para evitar a formação de carbetos de silício (SiC).

A diversidade de aplicações do silício e de seus compostos começou a aparecer com o desenvolvimento dos conceitos e processos da química orgânica da

primeira metade do século dezenove, em torno de 1830. Este desenvolvimento teria gerado na comunidade especulações acerca das similaridades da química do carbono e do silício. Greenwood (1997) reporta que os primeiros silanos foram produzidos em 1857 por Wöhler e Buff ao reagirem ligas de alumínio-silício com ácido clorídrico, e afirma que, na mesma época, Friedel e Landenburg propuseram para estes compostos as estruturas moleculares correspondentes a SiH_4 e HSiCl_3 . Contrárias a estes esforços pioneiros, a instabilidade térmica e a alta reatividade química apresentada por estes compostos não permitiram que neste período surgissem maiores avanços.

2.2 Sílica

A extração do dióxido de silício é realizada majoritariamente nas fontes minerais de quartzita de alta pureza, mas tem-se visto recentemente que SiO_2 pode também ser obtido de fontes bionaturais tais como as cascas de arroz (JUNKES et al., 2007). Este processo de extração da sílica presente na casca do arroz é o centro deste trabalho e será desenvolvido no próximo capítulo.

A sílica, este composto tão abundante no planeta, tem sido mais estudada que qualquer outro composto químico com exceção da água. Ralph Iler (1979), um dos autores com maior número de referências entre os assuntos que tratam de aplicações da sílica, apresentou uma coletânea de informações selecionadas das diversas publicações que tomou conhecimento durante os cinquenta anos que trabalhou nos laboratórios DuPont.

Em seu livro chamado “A Química da Sílica”, ele chama a atenção para algumas semelhanças entre as propriedades físicas e químicas da água e da sílica. Neste livro, o autor defende uma comparação muito original entre estes dois compostos. Para ele, a sílica seria um “sólido único” assim como a água um “líquido único” e, para amparar esta idéia, ele apresenta várias verificações feitas também por outros pesquisadores. Ele ressalta que ambos os compostos são constituídos basicamente de átomos de oxigênio conjugados a um pequeno átomo de silício ou hidrogênio em seus interstícios. Iler cita Washburn (1933 apud ILER 1979) para apontar que tanto na água quanto na sílica amorfa ocorrem os mesmos comportamentos em relação à temperatura de volume mínimo. Além disso, o autor

do livro “A Química da Sílica” registra que Bernal et al. (1933 apud ILER 1979) realizaram observações com difração de raios X para verificarem que as moléculas de água estão arranjadas em uma estrutura aberta semelhante a do quartzo e, quando em estado sólido, têm uma estrutura ainda mais aberta que se assemelha a uma das fases sólidas do dióxido de silício chamada tridimita.

Realçando ainda mais este paralelo, Iler (1979) descreve que os pequenos íons de hidrogênio e silício ajustam-se na mesma configuração entre os átomos de oxigênio, contribuindo pouco para o volume, numa razão determinada na sílica amorfa de 1.17g de oxigênio por centímetro cúbico e na água (com densidade igual a 1) de 0.89. Iler, em seu livro, ainda faz considerações que se estendem até as propriedades estruturais e de superfície da sílica e ressalta que mais de 22 fases do dióxido de silício já foram descritas na literatura, embora algumas dessas possam depender da presença de impurezas ou defeitos, e que ao menos uma dúzia de polimorfismos de sílica “pura” é conhecida.

2.2.1 Aplicações da Sílica

Em virtude da sua complexidade estrutural, acompanhada da vasta utilidade técnica e científica, o dióxido de silício tem garantido a continuidade no interesse de pesquisadores e industriais de diversas áreas (UNGER, 1979), (SULZ, 1988), (CAO, 2004).

É bem sabido que dióxido de silício é um dos materiais mais importantes da indústria de semicondutores, talvez perdendo apenas para o silício. Porém, até mesmo a produção do elemento silício é realizada em alta temperatura através da redução do próprio dióxido de silício (MISHRA, 1985). De fato, a sílica é encontrada em muitas aplicações nesta indústria (GUAN et al., 2007). Há dois casos exemplares para serem citados: um é o seu emprego como dielétrico de porta do transistor MOSFET, no qual é fundamental para gerar o campo elétrico necessário ao seu controle e acionamento, e o outro é o seu uso nos chamados filmes de passivação que são depositados nos espaços que separam os milhões de transistores de um circuito integrado, sendo essenciais para evitar que haja fuga de elétrons, o que causaria perdas por aquecimento e comprometeria o funcionamento esperado de todo o projeto.

Mas a sílica é utilizada não só em eletrônica. Além da sua vasta aplicação na composição de vidros refratários, lentes ópticas e muitas outras ferramentas básicas, atualmente são estudadas outras finalidades para sílica de dimensão coloidal (submicrométrica), conhecida como pirogênica ou microamorfa. Ela tem parte na composição e na estrutura de diferentes materiais com os quais novas propriedades são exploradas. Meyer et al. (2004), por exemplo, pesquisaram como minimizar o que chamam de taxa de falha por descargas de contorno em linhas de transmissão e distribuição, situadas em áreas costeiras. Para isso, eles incorporaram a sílica microamorfa na composição dos polímeros utilizados no revestimento dos isoladores cerâmicos ou de vidro. Desta forma, verificaram que o revestimento polimérico dos isoladores que estão sujeitos às intempéries dos ambientes de maresia passaram a durar mais por apresentarem maior resistência à erosão.

2.3 Processo Sol-Gel

Nessas últimas décadas, é notável o aumento do interesse em aplicações para uma variedade de reagentes químicos como os alcóxidos ou os polifosfatos de alumínio (LIMA, 1995) - entre muitos outros - na produção de materiais com estrutura gel, xerogel e aerogel. Estas estruturas são compostas não somente por dióxido de silício, mas também por óxidos de titânio, zinco, alumínio, cromo, vanádio e ainda outros. Estes materiais são desenvolvidos através de processos coloidais conhecidos pelo nome de Sol-Gel e têm gerado materiais com características cerâmicas que apresentam propriedades exclusivas devido aos processos químicos que estão envolvidos na sua produção. Estes processos, deste modo, são diferentes dos métodos tradicionais utilizados na produção de cerâmica sinterizada.

De acordo com Ulrich (1984), as técnicas que fazem uso dos processos sol-gel oferecem vantagens em relação aos processos metalúrgicos de sinterização de pós-cerâmicos. Elas podem produzir materiais em baixas temperaturas e apresentarem alta pureza composicional, além de oferecerem uma configuração microestrutural homogênea que garante um patamar mais alto de confiabilidade e desempenho às suas aplicações. Por outro lado, eles têm a desvantagem de

demandarem precursores químicos com custos mais altos que os encontrados em materiais cerâmicos comuns.

Nos últimos anos a aplicação destes materiais produzidos pelo processo sol-gel levou ao desenvolvimento dos aerogéis funcionais. Estes, atualmente, estão entre os materiais de maior interesse na área de eletrônica, com os quais se conseguiu desenvolver os supercapacitores e os dispositivos piezelétricos e fotoabsorventes de alta eficiência.

Os aerogéis são colóides constituídos de uma fase sólida e uma fase gasosa, contínuas e interpenetradas, na qual é notável a ocorrência de alta porosidade. Os poros chegam a ter o diâmetro médio de 50 nm e estão dispersos por todo o volume do material, o que acaba por conferir a esta estrutura uma densidade de valor próximo à densidade do ar, uma área superficial extremamente alta ($\sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$), um índice de refração muito próximo de 1 e um aspecto visual semelhante à fumaça, porém sólido.



Figura 1. Aspecto visual do aerogel.
Extraída de United Nuclear (2009).

Para produzir o aerogel é preciso primeiramente obter, a partir do precursor químico, uma suspensão de partículas coloidais, conhecida como “sol”. As partículas presentes nesta solução, em dadas condições, sofrem reações químicas de polimerização (hidrólise e condensação) que desencadeiam um fenômeno de transporte responsável por gerar a estrutura microporosa composta por duas fases,

uma sólida e uma líquida, conhecida pelo nome de gel. É esta transformação do “sol” para o gel que dá nome ao processo.

O gel é definido como uma estrutura de dimensão fractal (BRINKER, 1990) reticulada e macromolecular que se estende continuamente por todo o seu volume. Assim, o nome gel se refere à estrutura e à dimensão coloidal constituída de uma fase líquida e de uma fase sólida e não está relacionado à composição do material (MYERS, 1999).

Para se obter o aerogel a partir deste gel é preciso então remover a fase líquida e substituí-la por uma fase gasosa sem destruir aquela fase sólida microporosa que ali permanece. Aqui é importante frisar que este foi o problema central encontrado desde a primeira vez em que se buscou produzir o aerogel. Ele foi resolvido em 1931 por Samuel Kistler e está associado com a seguinte situação: devido às forças de pressão capilar que agem por toda a extensão microporosa do gel (BRINKER, 1990), a substituição da fase líquida em temperatura ambiente causa a destruição do arranjo reticulado da fase sólida, levando o volume e a área superficial do material a uma redução irreversível; este estado de perda de porosidade é caracterizado como estrutura xerogel. Para evitar esta redução de porosidade, Kistler (1931) entendeu que seria necessário realizar a substituição da fase líquida através de uma rota termodinâmica que chegasse à região supercrítica sem cruzar as linhas do diagrama de fases, realizando, desta forma, a substituição por uma fase gasosa de maneira suave (KISTLER, 1931).

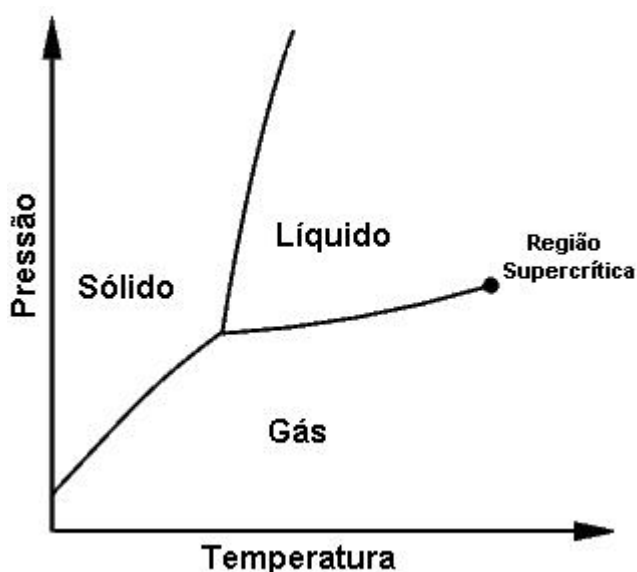


Figura 2. Região supercrítica no diagrama de fases.

Quando a fase líquida é submetida a estas condições supercríticas, a ação destrutiva das pressões capilares é atenuada e a fase gasosa passa a ocupar os microporos da fase sólida preservando a estrutura original.

Diante dessas condições de processamento que exigem ferramentas não disponíveis neste momento do projeto, a produção do aerogel foi deixada para a continuação desse trabalho na forma de um projeto de doutorado. No Anexo A, encontra-se o projeto criado por Smirnova (2002) do qual se pretende utilizar na continuação deste trabalho para construção de uma câmara de extração supercrítica.

Com vistas a buscar, ainda assim, uma aproximação maior com este objetivo - neste momento da pesquisa - uma das diretrizes propostas por Smith et al. (1995) no “Quarto Simpósio Internacional em Aerogel” passou a dar norte ao presente trabalho. Estes autores defenderam na ocasião que, para acontecer a necessária viabilização em larga escala do aerogel comercial, seria necessário realizar três passos: (1) o uso de precursores de baixo custo tal como silicato de sódio, (2) a produção de aerogel em grãos para reduzir a escala de tempo nos processos e (3) o desenvolvimento de uma tecnologia de processo contínuo de aerogel que empregue o mínimo de solventes, que tenha tempo de processamento curto em cada passo e que seja construído sobre unidades de operação já existentes.

O primeiro passo necessário a ser dado em direção à viabilização do aerogel comercial, conforme as diretrizes propostas por Smith et. al., foi o que orientou a realização deste trabalho de mestrado. Aqui, o interesse foi dirigido para o desenvolvimento de uma via de baixo custo utilizando um subproduto da indústria de alimentos, as cascas de arroz, para produção do xerogel de sílica através da manipulação de um material que também fosse precursor do aerogel de dióxido de silício, o sílica gel.

Por este motivo, no presente trabalho será realizado um estudo com o desenvolvimento de uma rota apresentada por Kamath e Proctor (1998) que utiliza a sílica extraída das cascas de arroz para, através da sua solubilização alcalina com hidróxido de sódio (NaOH), produzir o silicato de sódio. Desta solubilização, partiu-se para a neutralização do silicato de sódio utilizando ácido sulfúrico que, em condições de pH neutro, é polimerizado em sílica gel. A polimerização cria a

estrutura microporosa cujo interesse em engenharia elétrica será discutido posteriormente. Finalmente, após a secagem em temperatura ambiente, tem-se o xerogel de sílica.

Todas estas etapas do processo de produção do xerogel de sílica através da sílica obtida das cascas de arroz, juntamente com as caracterizações consideradas adequadas para que se conhecesse mais acerca deste subproduto da indústria de alimentos, serão mostradas no capítulo 3, que abordará materiais e métodos.

2.4 Biosílica

Mesmo sendo o silício um dos elementos mais abundantes, ele é considerado não-essencial para muitos organismos vivos. O carbono é o elemento primário do qual toda a vida é dependente. A ocorrência de silício em sistemas bioquímicos é verificada sempre na sua coordenação com os átomos de oxigênio (ILER, 1979). O dióxido de silício na fase amorfa é encontrado na estrutura fisiológica de vírus, bactérias, fungos, algas, vegetais e animais realizando também função metabólica nestes organismos.

Em plantas, por exemplo, os íons silicatos presentes no solo são absorvidos juntos com outros minerais e a água. Ao atravessarem as membranas celulares, estes íons hidroxilados de silício - ácido silícico $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ - polimerizam em partículas de sílica microamorfa (ILER, 1979, p.5) e de dimensões coloidais no interior dos vacúolos. Estas organelas das células vegetais armazenam a água com a função de dar sustentação aos tecidos e com isso passam a armazenar também as partículas polimerizadas de sílica microamorfa. E, ao alcançarem o tamanho de dezenas de nanômetros de diâmetro, as partículas não perpassam mais as membranas porosas e permanecem no seu interior definitivamente.

A presença da microsílica (fitolitos) nestes tecidos teria gerado também vantagens seletivas em algumas espécies por aumentarem a resistência ao ataque de microorganismos e animais herbívoros. Deste modo, o hábito destas plantas, em algum ponto da sua linha evolutiva, permitiu que estas espécies sobrevivessem e transmitissem estas características aos seus descendentes.

No caso do arroz, a maior porção de sílica está normalmente presente nas cascas. Elas são compostas de 80% de material orgânico dos quais 50% consistem

de celulose e hemicelulose, 25% de composto de lignina e os 5% restantes são óleos e proteínas. Os 20% adicionais são compostos inorgânicos, sendo que 18% consistem de SiO_2 e os outros 2% de traços de impurezas como K, Ca, Mn, Mg e Al (FERREIRA, 2005).

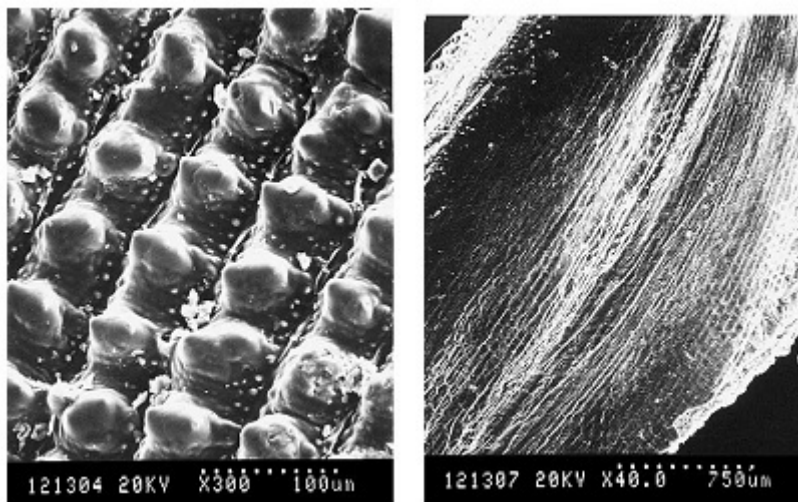


Figura 3. MEV da epiderme externa (E) e interna (D) das cascas de arroz.
Imagem publicada em Liou (2003).

Desde o momento em que se verificou neste subproduto da indústria de alimentos uma fonte daquele composto inorgânico que apresenta tantas utilidades, como se falou anteriormente, muitas maneiras de extrair a sílica das cascas de arroz têm sido desenvolvidas. Por exemplo, Proctor (1998) desenvolveu um método de extração através de uma solubilização alcalina da sílica presente nas cinzas da casca com uma filtragem em papel para fazer a separação da parte orgânica. Com o mesmo objetivo, foram também desenvolvidas maneiras de atacar diretamente as cascas fazendo uso de soluções ácidas e a posterior pirólise para volatilizar os compostos de carbono. Foi também proposta por Rohatgi (apud SUN, 2001) uma maneira de separar o dióxido de silício através da fermentação microbiana das cascas usando uma cultura isolada de fungos.

2.5 Sílica das Cascas de Arroz

Pelo fato de as cascas de arroz apresentarem naturalmente grandes quantidades de sílica, desde o começo dos anos oitenta esta maneira alternativa de extrair o dióxido de silício tem sido extensivamente investigada. Propriedades das cinzas das cascas de arroz obtidas por combustão (pirólise) entre 400 e 1500°C foram estudadas por Nakata (1989 apud Sun et al. 2001). A sílica destas cinzas obtida por combustão abaixo de 800°C foi verificada como amorfa. Os tamanhos destas partículas apresentaram um diâmetro médio de 20 µm com agregados de pequenas partículas de 2-5 µm. Em temperatura de combustão acima de 900°C, foi verificada nesta sílica uma fase de cristobalita e uma pequena quantidade de tridimita. A superfície das partículas sinterizaram com tamanho de partícula no intervalo de 40 a 60 µm.

Trabalhos anteriores investigaram também a utilidade de alguns ácidos no pré-tratamento das cascas, tais como o ácido clorídrico (HCl), o ácido sulfúrico (H₂SO₄), o ácido nítrico (HNO₃) e o ácido fluorídrico (HF) (JAMES, 1989 apud SUN et al. 2001). Destes reagentes, o ácido clorídrico foi o mais utilizado. Chakraverty et al. (1991) verificaram que a lixívia direta nas cascas de arroz em solução de HCl 1M é mais efetiva na remoção substancial da maioria das impurezas metálicas (JUNKES et al., 2007). O tratamento ácido das cascas de arroz antes da queima não afeta a estrutura amorfa da sílica produzida. Após a lixívia ácida, a sílica produzida apresentou coloração branca e alta pureza.

O artigo de Real et al. (apud SUN, 2001) também é relevante por verificar que a lixívia ácida com HCl antes da queima das cascas a 600°C resultou em uma sílica relativamente pura (~99.5%) com uma alta área superficial específica (~260 m²/g) mantida mesmo após um tratamento térmico a 800°C. Quando a lixívia foi realizada nas cinzas obtidas da pirólise das cascas a 600°C, uma sílica amorfa com a mesma pureza foi obtida, porém com uma área superficial específica reduzida para 1 m²/g. Visto que a sílica com alta área superficial específica tem alta atividade de reação, a lixívia ácida antes da combustão aumenta a qualidade da sílica e também a quantidade de possíveis aplicações.

Outros ácidos como H₂SO₄ e HNO₃ e suas misturas também foram usados no pré-tratamento. Os efeitos gerais da lixívia com H₂SO₄, HNO₃ e HCl são

similares, mas a lixívia das cascas com HCl mostrou ser superior às de H₂SO₄ e HNO₃ na remoção de metais.

Íons metálicos afetam gravemente a extração de sílica. Foi verificado que alguns tipos destes óxidos, especialmente óxido de potássio, presentes nas cascas de arroz, causam sinterização das partículas de SiO₂ e a aceleração da sua cristalização na fase cristobalita. Este comportamento devido à forte interação entre a sílica e o potássio nas cascas leva a uma considerável redução na área superficial específica, quando os cátions de K⁺ não são removidos antes do tratamento térmico. Para a efetiva remoção destes óxidos metálicos, é realizado então o tratamento com os ácidos.

A fermentação microbial também foi estudada no pré-tratamento das cascas de arroz em baixas temperaturas para obtenção de sílica pura e com alta reatividade (ROHATGI apud SUN, 2001). Tal processo mostrou ser relativamente barato e, se usado em combinação com lixívia ácida, pode resultar na produção de sílica com qualidade comercial. Este pré-tratamento biológico resulta na degradação da matéria orgânica com um correspondente aumento no conteúdo de sílica, reduzindo eficientemente o conteúdo de carbono na sílica produzida. A sua desvantagem reside no longo intervalo de tempo necessário para que o processo seja finalizado.

No presente trabalho, entendeu-se que o processo que atenderia melhor às necessidades de um material que será empregado futuramente na área de eletrônica, com baixa concentração de cargas móveis e com propriedades similares às de reagentes comerciais, seria um pré-tratamento das cascas utilizando uma combinação de ácidos. Além deste tratamento, realizou-se a pirólise para volatilização da matéria orgânica e, logo após, com a sílica já disponível, partiu-se para o preparo de xerogel. Todas estas etapas que levaram à produção do xerogel de sílica junto com as análises para caracterização dos passos realizados serão apresentadas no capítulo a seguir.

3 Métodos experimentais e discussões

3.1 Processos para obtenção do dióxido de silício

Para realizar a produção do xerogel de sílica foram divididos os trabalhos em duas etapas principais: a primeira constituiu na manipulação das cascas para a extração do dióxido de silício e a segunda, na polimerização deste óxido para o preparo do xerogel de sílica.

As cascas de arroz utilizadas foram fornecidas pela “Indústria de Processamento Arroz Soltinho”, localizada no município de São José, em Santa Catarina. Contando com a generosidade da empresa, as cascas foram manipuladas nas condições em que se encontram logo após o processo industrial de separação dos grãos de arroz.



Figura 4. Cascas de Arroz.

Seguem em tópicos os passos realizados para obtenção da sílica:

- Solubilização das cascas
- Oxidação da matéria orgânica
- Tratamento térmico

Ao fim do tratamento térmico, o material obtido já é a sílica em pó. As análises para caracterização deste pó serão apresentadas nas seções que se seguem dentro deste capítulo.

3.1.1 Solubilização da matéria orgânica

Primeiramente as cascas foram moídas utilizando um moinho de facas com uma malha de saída de 2 mm de diâmetro. Este primeiro procedimento fornece energia mecânica para aumentar a área superficial disponibilizada nas cascas, com a finalidade de aumentar também a eficiência dos reagentes na solubilização e oxidação, melhorar a reologia no sentido de diminuir a viscosidade, facilitando a manipulação das amostras e, principalmente, reduzir o volume de reagentes químicos necessários no processo.



Figura 5. Cascas de Arroz moídas.

Para solubilizar a matéria orgânica é necessário seguir procedimentos de segurança em laboratório. Todo o processo foi realizado em capela de exaustão com utilização de luvas de borracha, óculos e máscara, considerando que, nesta etapa do processo, a manipulação de ácidos concentrados tem efeitos nocivos à saúde.

Desta forma, adicionou-se em um Becker de 2 litros, 100 g de cascas moídas a um volume de 300 ml de solução água régia preparada com três partes de ácido clorídrico (HCl) e uma parte de ácido nítrico (HNO₃) - (3:1) v/v - com os reagentes em concentração nominal de frasco. Essa mistura foi deixada em agitação por uma hora.

Verificou-se durante este tempo a predominância de uma coloração vermelha rubi relacionada com a solubilização da matéria orgânica (LIOU E CHANG, 1996), rica em estruturas fenólicas (anéis aromáticos), em processo de solubilização (DELLA, 2006).



Figura 6. Solubilização da matéria orgânica.

Sabe-se que a água régia é um agente corrosivo comumente usado na indústria de microeletrônica para corroer metais (WILL, 2004). Desta forma, esse primeiro passo é realizado para solubilizar também os compostos inorgânicos presentes no tecido vegetal que compõem as cascas, tais como, Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , realizando uma operação de lixívia. Somando a isso, o óxido de silício, que é conhecido por ter pequena taxa de reação com a água régia, começa a ser separado para produzir o material que se deseja obter ao final. A presente etapa também é responsável pela nitratação, despolimerização ou destruição parcial das moléculas de lignina e celulose.



Figura 7. Aspecto avermelhado das Cascas em Solubilização.

Após terem permanecido em agitação por uma hora, as cascas solubilizadas foram filtradas a vácuo, utilizando um balão Kitasato de 500 ml e um filtro de vidro sinterizado de porosidade G1. As cascas filtradas foram lavadas com água deionizada até atingirem uma coloração laranja claro, com aspecto de cenoura ralada. Em seguida, partiu-se para a oxidação.

3.1.2 Oxidação da matéria orgânica

Ainda nas mesmas condições de segurança descritas na seção anterior, adicionou-se em um Becker de 2 litros aquelas cascas solubilizadas a um volume de 180 ml de solução piranha preparado com duas partes de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e uma parte de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) - (2:1) v/v - com os reagentes em concentração nominal de frasco.

Aqui, neste passo, há um cuidado muito importante a ser tomado. O volume desta solução piranha deve ser adicionado no copo Becker, onde já estão as cascas solubilizadas, com agitação permanente, utilizando um bastão de vidro, pouco a pouco. Isto é necessário pelo fato da reação ser exotérmica e gerar gases que podem provocar o transbordamento do material. Assim que se adicionou todo o volume de solução piranha, a mistura permaneceu em agitação por uma hora. A amostra deve apresentar uma coloração escura semelhante ao petróleo, indicando que a oxidação foi eficiente. Desta etapa resulta a degradação de todo material orgânico presente nas cascas de arroz.



Figura 8. Oxidação das Cascas de Arroz.

Após uma hora, a mistura foi filtrada nas mesmas condições da etapa anterior e lavada com água deionizada para não somar contaminantes. O uso de água deionizada colabora para a finalidade que se deseja dar a este material.

Realizado este procedimento, as cascas, agora com aspecto de material carbonizado, foram levadas para o tratamento térmico na mufla.

3.1.3 Tratamento térmico

As cascas solubilizadas e oxidadas foram levadas à mufla em um recipiente cerâmico para permanecerem por 4 horas a 600°C em atmosfera de ar. Nesta etapa, todos os compostos carbônicos produzidos pela degradação da matéria orgânica são volatizados permanecendo, no final do processo, somente os compostos inorgânicos (ANTAL JR. et al., 1995), (BHARADWAJ, 2004). Deste modo, ao sair da mufla, as cinzas constituíam-se de um pó de coloração branca. Será verificado a seguir com a análise de fluorescência de raios X que esta cinza já é a sílica que será utilizada na produção do xerogel.

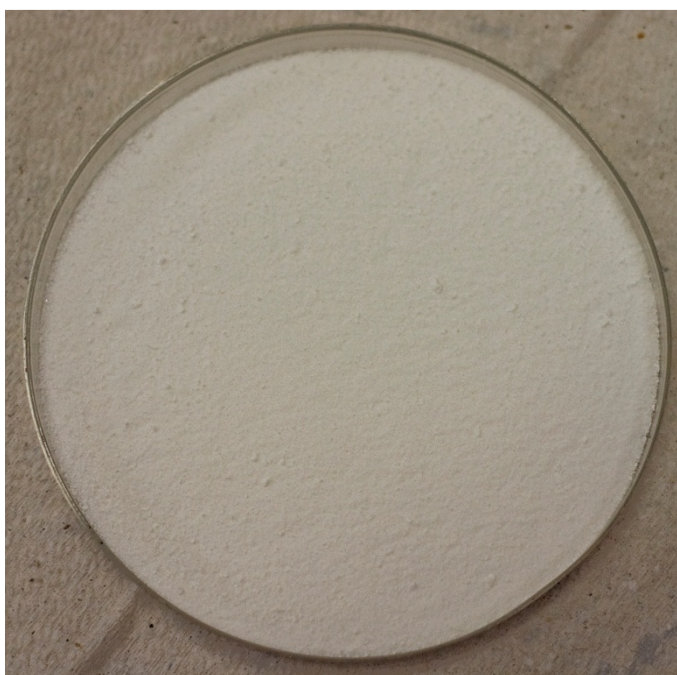


Figura 9. Cinzas das Cascas submetidas ao pré-tratamento.

Finalmente, pesou-se este material e obteve-se uma massa de 14 g, registrando um rendimento de 14% de massa total. Com pequenas amostras desse material, junto com amostras da casca original, da casca solubilizada e da casca oxidada, realizaram-se as caracterizações que serão apresentadas a seguir.

3.2 Caracterizações do material obtido

A caracterização dos processos e dos aspectos físicos e químicos dos materiais da separação foi realizada com análise termogravimétrica (ATG), calorimetria diferencial de varredura (DSC), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), granulometria por difração a laser (LPSA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram separadas para análises ao fim de cada etapa de processo, de maneira a acompanhar os eventos ocorridos na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos e, assim, monitorar a presença do dióxido de silício nas cascas de arroz.

As amostras foram identificadas de acordo com a tabela 1.

Amostra 1	Casca original
Amostra 2	Casca tratada com água régia
Amostra 3	Casca tratada com ácido sulfúrico
Amostra 4	Pó obtido depois do tratamento térmico

Tabela 1: Identificação das amostras preparadas para análises.

3.2.1 Análise termogravimétrica e Calorimetria diferencial de varredura

As medidas termogravimétricas e de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas no Laboratório de Controle de Qualidade do Departamento de Ciências Farmacêuticas da UFSC.

Na análise termogravimétrica registram-se os eventos da variação da massa utilizando-se uma câmara de aquecimento com balança. Desta forma, são coletadas as medidas de massa em função da temperatura. Assim, com este aparato, pode-se monitorar qual a intensidade da variação dessa massa através da primeira derivada da curva e, além disso, em qual temperatura aqueles eventos ocorrem.

Conjugada a esta técnica, a calorimetria diferencial de varredura serve para determinar quais desses eventos de variação da massa são exotérmicos e quais são endotérmicos.

As curvas de análise termogravimétrica (ATG) e a sua primeira derivada (DrATG) foram obtidas com uma termobalança Shimadzu (modelo ATG 50 Shimadzu, Kioto – Japão) em uma faixa de temperatura de 30°C a 800°C usando cadinho de platina e uma amostra de aproximadamente 5 mg, sob uma atmosfera de nitrogênio em fluxo de 50 ml/min em uma rampa de aquecimento de 10°C/min. A termobalança foi calibrada com um padrão de oxalato de cálcio.

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada usando outro equipamento da Shimadzu (modelo DSC 60 Shimadzu, Kioto – Japão), painéis de alumínio e uma amostra de aproximadamente 2 mg sob atmosfera dinâmica de nitrogênio em fluxo de 50 ml/min. A faixa de temperatura de operação usada foi de 30°C até 500°C em uma rampa de acréscimo de 10°C/min. Uma panela de alumínio vazia foi usada como referência e o sensor DSC foi calibrado com um padrão de índio.

As curvas obtidas para cada amostra são apresentadas nas figuras 1, 2, 3 e 4.

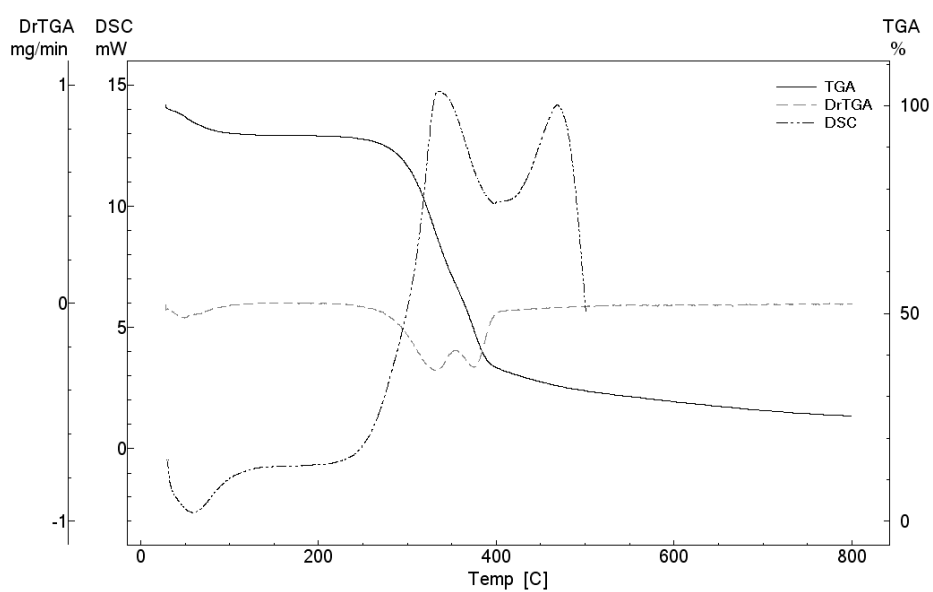


Figura 10. ATG e DSC da Amostra 1.

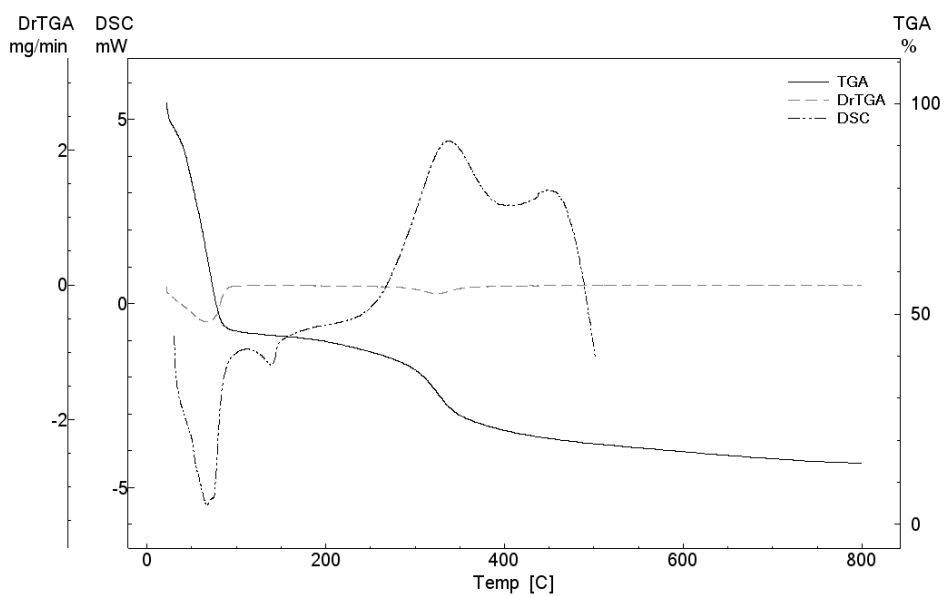


Figura 11. ATG e DSC da Amostra 2.

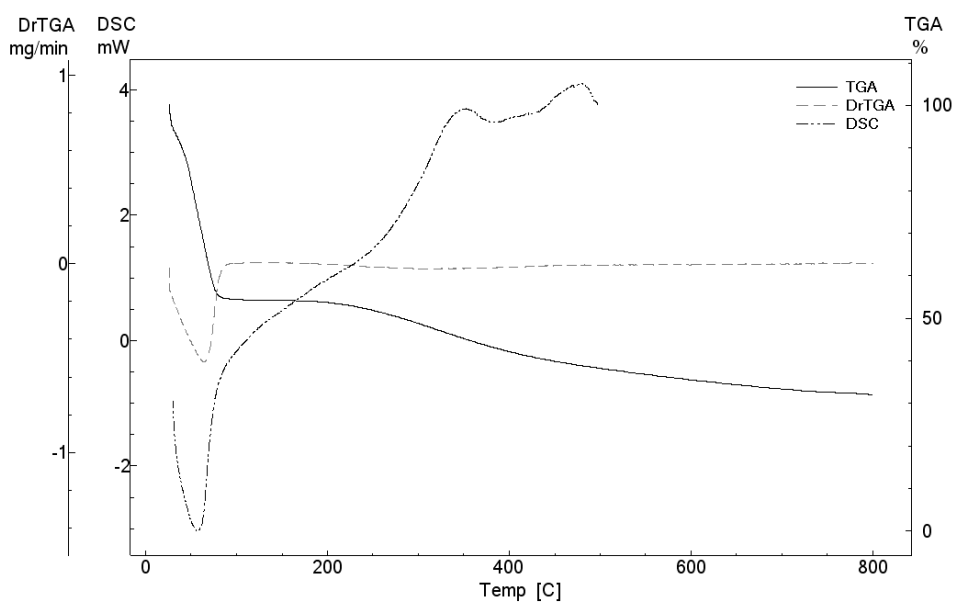


Figura 12. ATG e DSC da Amostra 3.

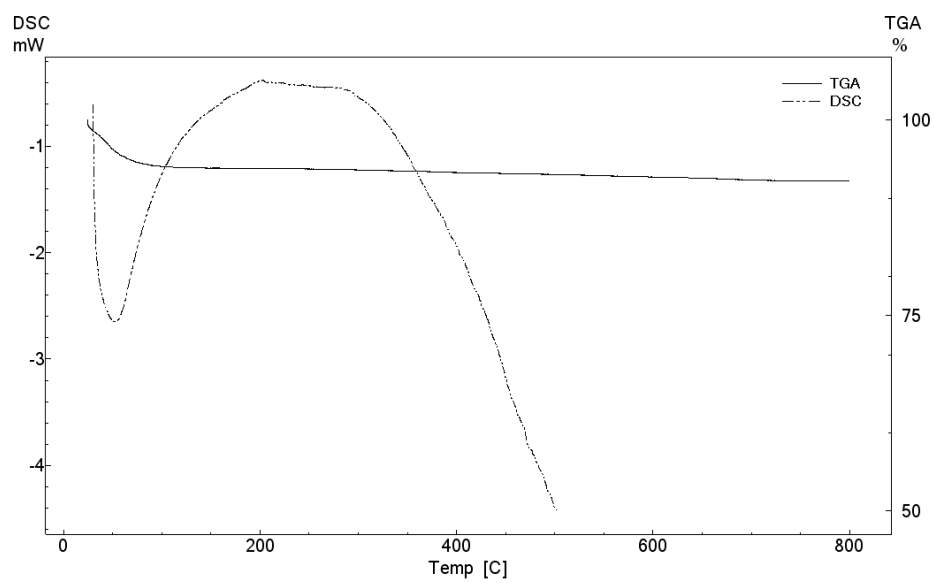


Figura 13. ATG e DSC da Amostra 4.

As curvas características apresentadas entre 30°C e 100°C em todas as curvas de ATG e DSC correspondem a eventos endotérmicos de volatilização da umidade e das soluções ácidas remanescentes nas amostras.

Outros eventos característicos também são encontrados nas curvas ATG e DSC. O primeiro evento associado à perda de matéria orgânica, na análise termogravimétrica feita da amostra 1 (figura 10), surge entre 300°C e 400°C. Ele é um evento exotérmico, conforme a mostra a curva DSC da mesma amostra 1, onde há uma perda de aproximadamente 35% de massa. Essa perda, de acordo com Antal Jr. (1995), é causada pela pirólise da celulose e da hemicelulose. Os resultados reportados previamente por Chakraverty e Kaleemullah (1991) e por Teng e Wei (1998) também confirmam esta interpretação. Esse evento pode ser verificado também na curva DrATG, que indica a primeira derivada da quantidade de massa instantânea. É possível relacionar a forte inclinação da derivada nesse evento com a eficiência na remoção da matéria orgânica - celulose e lignina no seu estado natural (ANTAL JR. 1995). O segundo evento ocorrido em 470°C corresponde a um processo exotérmico no qual há uma perda menos significativa de massa. Esse evento, que é provavelmente causado pela degradação da lignina, também foi descrito anteriormente por Bharadwaj et al. (2004).

Na curva de ATG correspondente à amostra 2 (figura 11) - primeiro tratamento das cascas com água régia - é encontrada uma inclinação mais suave de perda de massa entre as temperaturas 300°C e 400°C, quando comparado com a análise termogravimétrica das cascas *in natura* (amostra 1). Isso indica a eficiência na etapa de solubilização das cascas. Por sua vez, a análise calorimétrica DSC identifica, aí, um evento exotérmico também atenuado pela ação do tratamento com água régia, já que a integral da área da curva DSC está associada com a entalpia (ΔH) da ligação.

A curva de ATG da amostra 3 (figura 12) - cascas oxidadas com a solução piranha - mostra que os eventos correspondentes à pirólise da celulose, hemicelulose e lignina foram significativamente atenuados e praticamente desapareceram. Neste caso, as curvas de análise calorimétrica apresentam eventos exotérmicos nas regiões anteriormente associadas à pirólise de celulose, hemicelulose e lignina. Chakraverty e Kaleemullah (1991) apontam para a permanência de carbonos adsorvidos na superfície do óxido de silício depois da

pirólise da casca do arroz. Outro exemplo de fenômeno de adsorção de grupos carbônicos foi verificado em um trabalho com solos argilosos de Lombardi et al. (2006).

A curva de ATG correspondente ao tratamento térmico - amostra 4 - exibe a ausência total de eventos. Essa é a indicação de que após esse processo final toda a matéria orgânica foi removida. Assim, na próxima seção, determina-se através de fluorescência de raios X qual a composição da matéria inorgânica remanescente.

3.2.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A medida com fluorescências de raios X foi realizada no Laboratório de Valorização e Reciclagem de Subprodutos Industriais da UFSC em um aparelho Shimadzu (modelo EDX 700) capaz de determinar elementos de sódio (Na, Z=11) até urânio (U, Z=92). O aparelho é equipado com um alvo de ródio e instalado em um tubo que opera com tensões de 50 kV (Ti-U) e 15 kV (Na-Sc), a abertura é de 10 milímetros de diâmetro e o detector é de silício-lítio, Si (Li), realizando o processo com um detector operando em temperatura de nitrogênio líquido. O tempo de medida é de 100 segundos e um software proprietário, instalado no aparelho, automaticamente identifica os elementos presentes nas amostras, comparando com uma biblioteca de referências. Com estes relatórios, fornecidos pelo programa proprietário do equipamento, montou-se a tabela 2, a seguir.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Si	99,2 ± 0,1	63,1 ± 0,1	76,8 ± 0,1	99,9 ± 0,1
Ca	2,1	0,6	0,2	-
K	1,7	-	-	-
Fe	1,4	0,3	0,02	-
S	1,0	-	1,17	-
Mn	0,3	-	-	-
Cr	0,2	-	-	-
Ni	0,1	-	-	-
Cl	-	36,0	21,93	-

Tabela 2. Composições das amostras, em porcentagem, obtidas com FRX.

Neste equipamento, um feixe de raios X incide sobre a superfície das amostras e passa a excitar seus átomos. Ao receberem essa energia, os átomos, ao voltarem ao estado inicial, emitem raios X, chamados fluorescência. Essa fluorescência carrega informações que permitem identificar o padrão destas moléculas, dando um panorama quantitativo da composição inorgânica do material.

Deste modo, os resultados de fluorescência de raios X demonstram que a solubilização e a oxidação são eficientes na remoção de elementos inorgânicos, presentes nas cascas. Por isso não aparecem na fluorescência da amostra 4. O cloro, por sua vez, é introduzido nas amostras pela ação do ácido clorídrico. Além disso, acredita-se que a presença de enxofre levantada pela fluorescência se deve ao ácido sulfúrico que entra na composição da solução piranha.

Após o tratamento térmico a 600°C estes compostos não foram mais detectados pelo equipamento de fluorescência, cuja precisão apresentava uma casa decimal depois da vírgula. Considerando estas análises, determinou-se que o conteúdo obtido após o tratamento térmico é de dióxido de silício com alta pureza. Antes de passar a tratar da produção do xerogel utilizando esta sílica, serão apresentados mais alguns resultados de análises que oferecem informações adicionais acerca dos eventos ocorridos nos processos de separação da sílica das cascas de arroz.

3.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi realizada através do método de refletância difusa, no Laboratório de Farmacognosia da UFSC em um espectrofotômetro Shimadzu (modelo IR Prestige-21) com amostras em pó preparadas em brometo de potássio e calibradas com o mesmo sal.

O funcionamento desta espectroscopia consiste na incidência de um feixe de radiação infravermelha policromática sobre a amostra que passa a excitar modos de vibração moleculares. Essa vibração é registrada no espectro que auxiliar na identificação das estruturas. A técnica oferece informações sobre os grupos funcionais que não são obtidas com a fluorescência de raios X. Os espectros obtidos com as quatro amostras estão na figura 14.

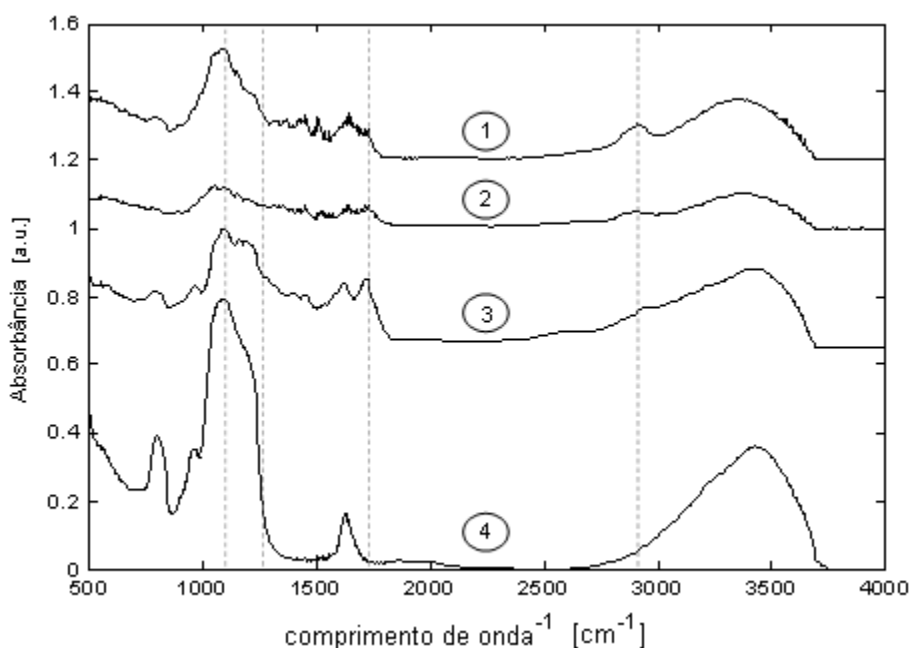


Figura 14. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

Com os espectro de absorção na região do infravermelho sofrendo modificações através das quatro etapas é possível acompanhar alguns eventos relacionados à degradação da matéria orgânica.

Na região entre 1500 e 1800 cm^{-1} observa-se modificações nas intensidades de absorvância relacionadas diretamente com a degradação da matéria orgânica. A região em torno de 3500 cm^{-1} está associada aos modos de vibração das hidroxilas

(LIOU, 2004). O fato da espectroscopia da sílica - amostra 4 - apresentar um pico relevante nesse intervalo é justificado pela presença de hidroxilas adsorvidas na superfície das partículas de sílica (ILER, 1979). A região em torno de 1100 cm^{-1} está relacionada às vibrações da ligação silício-hidroxila que fica mais evidente à medida que são realizadas as etapas de separação.

3.2.4 Difração de raios X

As análises de raios X foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais da UFSC com um equipamento Philips X'Pert operando com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. O tempo de detecção foi de 1 segundo com um passo de avanço de 0.05° em um comprimento de onda de $1,5428\text{ \AA}$.

As curvas de difração obtidas são apresentadas na figura 15.

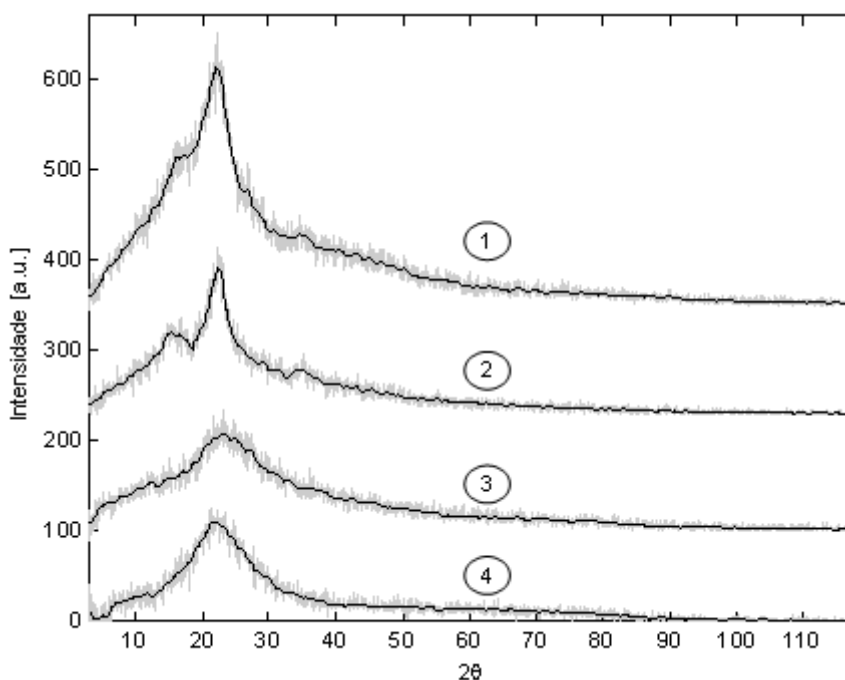


Figura 15. Difração de raios X.

Pela curva de difração de raios X é verificado que todas as amostras são policristalinas, apresentando uma fase de cristobalita (PROCTOR, 2001), (RAMBO et al., 1999). Especula-se que a redução da intensidade do único pico do espectro é causada pela atomização do material (YALÇIN et al., 2001), (LIOU, 2004). Para obter-se uma estimativa do tamanho destas partículas foi realizada uma granulometria por difração a laser.

3.2.5 Granulometria por difração a Laser

A análise granulométrica por difração a laser (LPSA) foi realizada somente com a sílica obtida no final processo de separação (amostra 4). O equipamento de difração a laser consiste em um sistema ótico de laser de Hélio-Neônio da Sympatec (modelo Helos/BF) que mede os padrões de difração emergente ao incidir sobre o volume da amostra. Ele é capaz de medir partículas na faixa de 0,1 μm a 875 μm , usando um comprimento de onda de 632,8 nm. A curva de granulometria está no anexo 1.

A técnica de granulometria LPSA apresenta uma distribuição acumulativa com densidade de distribuição. Ela indica que 100% das partículas têm tamanho menor que 100 μm com a maior densidade de distribuição em torno de 50 μm e uma distribuição monomodal com tamanho médio de partícula em 50 μm . Com a microscopia eletrônica de varredura alguns aspectos destas partículas podem ser visualizados.

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais da UFSC em um microscópio eletrônico de varredura Phillips (modelo XL30). As amostras foram cobertas por um filme de ouro com 35 nm de espessura e montadas sobre um suporte metálico usando fita dupla face para fixá-las. As imagens obtidas são apresentadas nas figuras 16, 17, 18 e 19. É notável, ao conferir as micrografias, a profusão de arestas presentes nestas partículas. Isto sugere uma geometria com vasta área superficial específica, que será fundamental na realização da próxima etapa do processo (PROCTOR, 1990), (DE SOUZA, 2002).

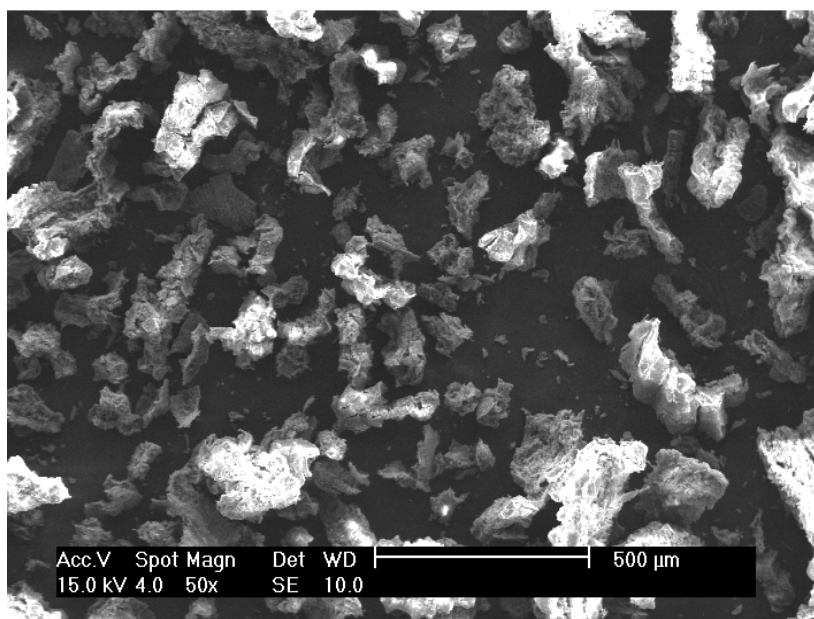


Figura 16. Micrografia da sílica das cascas de arroz com aumento de 50x.

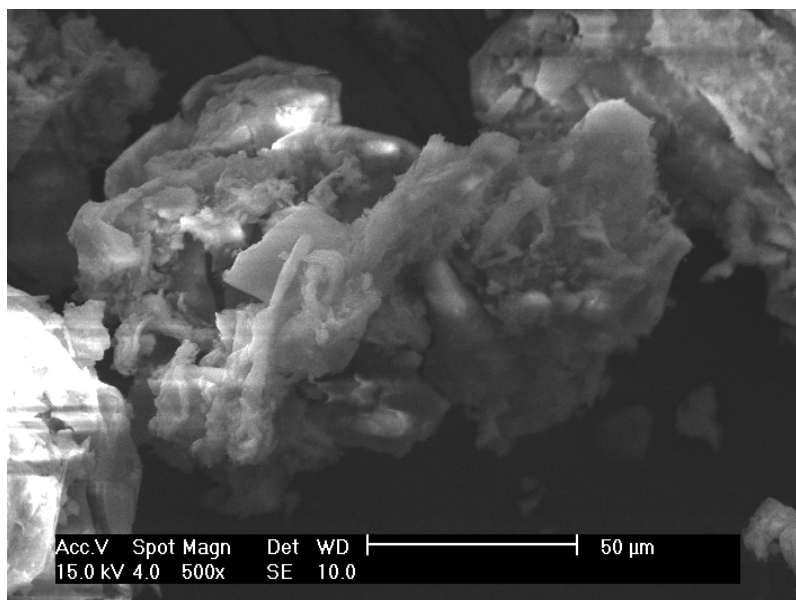


Figura 17. Micrografia da sílica das cascas de arroz com aumento de 500x.

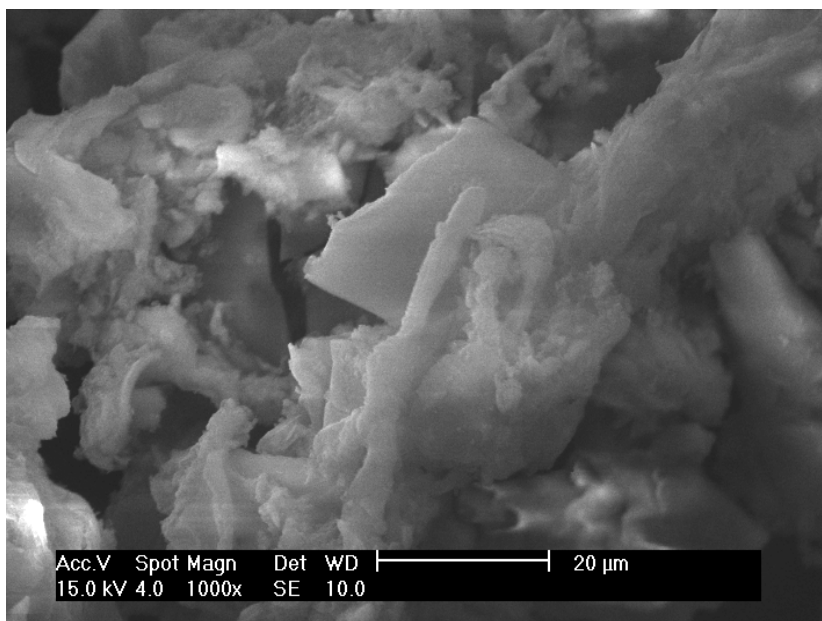


Figura 18. Micrografia da sílica das cascas de arroz com aumento de 1000x.

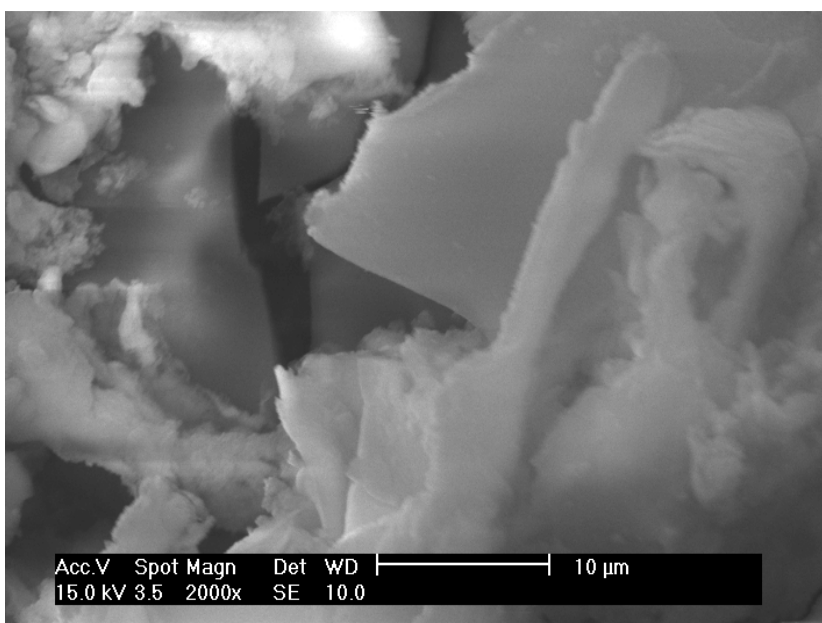


Figura 19. Micrografia da sílica das cascas de arroz com aumento de 2000x.

3.3 Produção do Xerogel de sílica

Para produção do xerogel de sílica seguiram-se os procedimentos desenvolvidos por Kamath e Proctor (1998) com uma modificação: os autores utilizam as cinzas das cascas sem pré-tratamento e aqui, entretanto, foi empregada a sílica obtida pelo método trabalhado na seção 3.1.

3.3.1 Solubilização alcalina

O primeiro passo para a produção do xerogel é a solubilização alcalina da sílica empregando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) que, ao dissociar-se em água, fornece as hidroxilas (OH⁻) responsáveis por atacar estas partículas de sílica (ILER, 1979). Esta reação tem como produto o silicato de sódio e a água, e está representada na equação 3.



Para realizar a solubilização, utilizou-se um reator de teflon no qual foram adicionados 0,5 g da sílica obtida e 16 ml de uma solução de hidróxido de sódio em concentração 1M, seguida de aquecimento a 90°C por uma hora com o reator fechado por rosca, em um processo conhecido por hidrotérmico.

As porções utilizadas obedecem ao seguinte cálculo: seguindo a proporção de 2 para 1 entre os reagentes da equação 3, tem-se 0,5 grama de SiO₂ cujo número de mol é equivalente a 8,3.10⁻³ mol, já que a massa molar da sílica é 60 g/mol.

Para calcular a massa de hidróxido de sódio necessária toma-se o dobro daquele número de mol, ou seja, 1,6.10⁻² mol. Fixada a concentração da solução de hidróxido de sódio em 1M ou 1 mol/litro, obtém-se um volume de 16ml. Partindo destas quantidades realizou-se a solubilização alcalina da sílica.

Depois de uma hora a sílica ficou visivelmente dissolvida. A figura 20, extraída de Iler (1979, p. 48), ilustra o aumento da solubilidade da sílica amorfa em condições alcalinas para diferentes temperaturas.

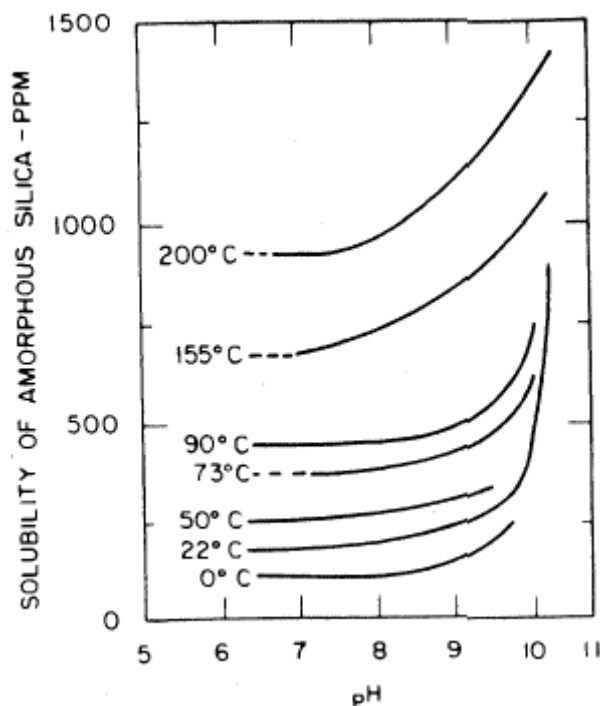
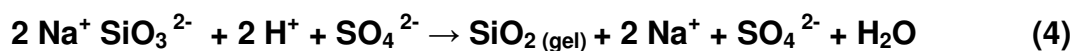


Figura 20. Solubilidade da sílica amorfa em função do pH.
Extraída de Iler (1979).

3.3.2 Precipitação ácida

Ainda orientando-se pelo trabalho desenvolvido por Kamath e Proctor (1998) partiu-se para a gelificação. Esta é a reação que produziu o gel de sílica, conforme a equação 4.



Ao neutralizar a solução com ácido sulfúrico, os íons SO_4^{2-} dissociados removem os íons Na^+ das vizinhanças dos silicatos, provocando a polimerização e produzindo a macromolécula de sílica que constitui a fase sólida do gel. A quantidade de ácido utilizada seguiu o seguinte cálculo: de acordo com a equação 4, uma porção de silicato de sódio é neutralizada por uma porção de ácido sulfúrico.

Por isso utiliza-se os mesmos $8,3 \cdot 10^{-3}$ mol calculados para o silicato de sódio. Fixando a concentração 1M, obtém-se o volume de 8,3 ml.

Ao adicionar esta quantidade de ácido à solução preparada anteriormente é visível a mudança de viscosidade após 5 segundos. Assim, a partir deste procedimento já se obtém o gel de sílica.

A moldagem da conformação que se deseja dar ao gel deve ser realizada antes que o material incremente a viscosidade de forma irreversível. Para isso é fundamental acrescentar o ácido pouco a pouco, de modo a ter algum controle sobre esta viscosidade. Uma vez que o material atinge seu ponto de gel, o seu volume adquire uma configuração permanente.



Figura 21. Gel de sílica.

Para remover os sais de sulfato de sódio (Na_2SO_4) formados com a neutralização, o gel foi mantido em água deionizada durante 24h. Esse processo foi repetido por três vezes, para permitir que, por osmose, os sais migrassem para a água, reduzindo a quantidade de cargas móveis indesejáveis no volume do material.

3.3.3 Secagem do gel

Esta é a etapa crítica para a manipulação do gel de sílica. Ela é fundamental para preservação da microporosidade desejável em projeto de dispositivos eletrônicos, conforme defendem Newporta et al. (1998). Porém para preservar esta microporosidade é necessário evitar a ação das forças capilares presentes em todo o volume do material durante o processo de secagem em temperatura ambiente (BRINKER, 1990, p. 453).

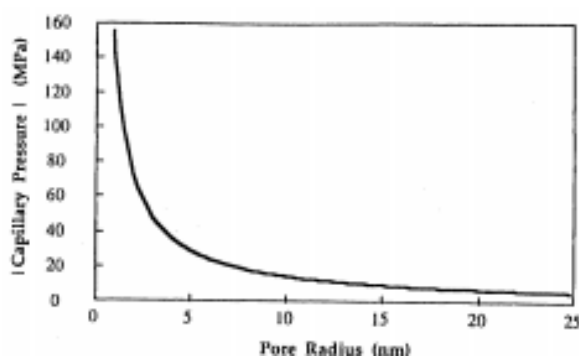


Figura 22. Pressão capilar em função do tamanho de poro, em nanômetros.

Extraída de Brinker (1990).

Sem ter meios de evitar a ação destas forças capilares nas presentes condições em que foram realizados estes processos, o que se conseguiu produzir foi o xerogel de sílica.

O xerogel tem a sua porosidade bruscamente reduzida pelo processo de colapso da microporosidade causado pelas forças capilares de alta intensidade. Com esse fenômeno irreversível, e incontornável até aqui, o xerogel produzido fragmentou-se em partículas com diâmetro médio de 5 μm . Isto ocorreu em todas as 30 rodadas realizadas para produzir o gel.

A necessidade de processos dedicados à secagem do gel para levar à preservação da sua estrutura microporosa exigirá a continuação deste trabalho de pesquisa dentro do cronograma de um projeto de doutorado.



Figura 23. Aspecto visual das etapas de preparo do xerogel de sílica.

4 Aplicações

Os materiais porosos (ou celulares) diferenciam-se dos materiais “convencionais” ou sólidos por apresentarem uma combinação de fase sólida com uma fase constituída de vazios regularmente estruturados, podendo ser abertos ou fechados, de diversas geometrias, tais como os poros ou outras inomogeneidades (MARTIN e ADLER, 2005, p. 361). Estas inomogeneidades conferem a estes materiais mudanças drásticas em suas propriedades elétricas. A fase porosa, quando ocupada por compostos que se encontram no estado gasoso, incrementa bruscamente as propriedades isolantes ou efeitos dielétricos destes materiais. Desde que não esteja submetida a temperaturas extremas ou a altas tensões, a fase gasosa atua apenas como um componente passivo na estrutura do material, modificando a sua condutividade elétrica ou a capacidade elétrica. Martin e Adler (2005) afirmam que a influência da fase gasosa para o mecanismo de condução não é simples de ser determinada, mas ressaltam que as mudanças nas propriedades dielétricas do material poroso dependem quase completamente da fração de volume da fase gasosa.

A fase sólida determina se o material é eletricamente condutor, semicondutor ou isolante. É ela que contém os portadores elétricos e que governa os fenômenos de transporte no interior do material para a vasta maioria dos casos, com exceção da fase porosa, ocupada parcialmente ou completamente por material eletricamente condutor.

Intuitivamente poderia ser esperado que o comportamento elétrico desta fase sólida apresentasse as mesmas propriedades do material não-poroso com a mesma composição. Mas verificações experimentais mostram que não. A tabela 3, extraída de Martin e Adler (2005), apresenta as diferentes resistividades entre alguns materiais sólidos (bulk) e seu correspondente material poroso (foam).

Foam material	Bulk resistivity/ Ωcm	Foam resistivity/ Ωcm
$\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{Co}_{0.02}\text{MnO}_3$	0.025	0.01 (13 vol % solids)
Vitreous carbon	0.001	0.2 (9 vol % solids)
Silicon carbide	10×10^4	$24 \cdot 10^4$ (12 vol % solids)

Tabela 3. Diferença de resistividade entre o material sólido e o poroso.
Extraída de Martin e Adler (2005).

Visto que as aplicações elétricas não foram as forças que moveram o desenvolvimento de materiais porosos, as suas propriedades elétricas não foram ainda investigadas com a mesma extensão em que foram estudadas a permeabilidade, a resistência mecânica e as propriedades térmicas. Sabe-se que mudanças em propriedades mecânicas como módulo de Young e mudanças nas propriedades térmicas estão relacionadas com as propriedades elétricas destes materiais (RICE apud MARTIN; ADLER, 2005). Isto abre a oportunidade para muitos estudos nesta área, visto que quase não há parâmetros elétricos publicados atualmente para as estruturas porosas.

A aplicação de materiais porosos para explorar propriedades elétricas aparece com diversas características únicas, tais como a possibilidade de ser dimensionada a resistividade que um material deva apresentar, através da manipulação da sua estrutura, ou modificar o seu desempenho através do uso de fases gasosas apropriadas. Além disso, poder-se-ia combinar propriedades térmicas e elétricas desejadas, como sintetizar um material que apresentasse excelente condutividade elétrica e baixa condutividade térmica.

Aqui surge o motivo para a continuação deste trabalho: sintetizar o gel de sílica através do método apresentado nesta dissertação e, através da secagem supercrítica, fazer a troca de sua fase líquida por uma fase gasosa de CO_2 , obtendo assim o aerogel monolítico e não o xerogel fragmentado. Depois disso, fazer estudos de propriedades elétricas deste material e comparar estes resultados com materiais utilizados hoje para atender às aplicações em engenharia elétrica.

5 Discussões finais e Conclusão

O dióxido de silício presente nas cascas de arroz e extraído através do pré-tratamento realizado apresentou condições favoráveis à sua utilização como material para síntese de processos Sol-Gel na produção de xerogel de sílica com a finalidade de servir futuramente no projeto de dispositivos elétricos e eletrônicos *bottom-up*. Isto é concluído devido à sua composição de 99,999%, conforme verificado pela análise de fluorescência de raios X.

O xerogel produzido a partir da solubilização alcalina e da precipitação ácida desta sílica em estrutura gel não apresentou uma coesão suficiente após a secagem em temperatura ambiente, mesmo após permanecer em água deionizada por 72 horas para remover os sais de sulfato de sódio incorporados devido à neutralização com ácido sulfúrico. Especula-se que esta seria uma possível causa para a ausência de coesão do volume do xerogel.

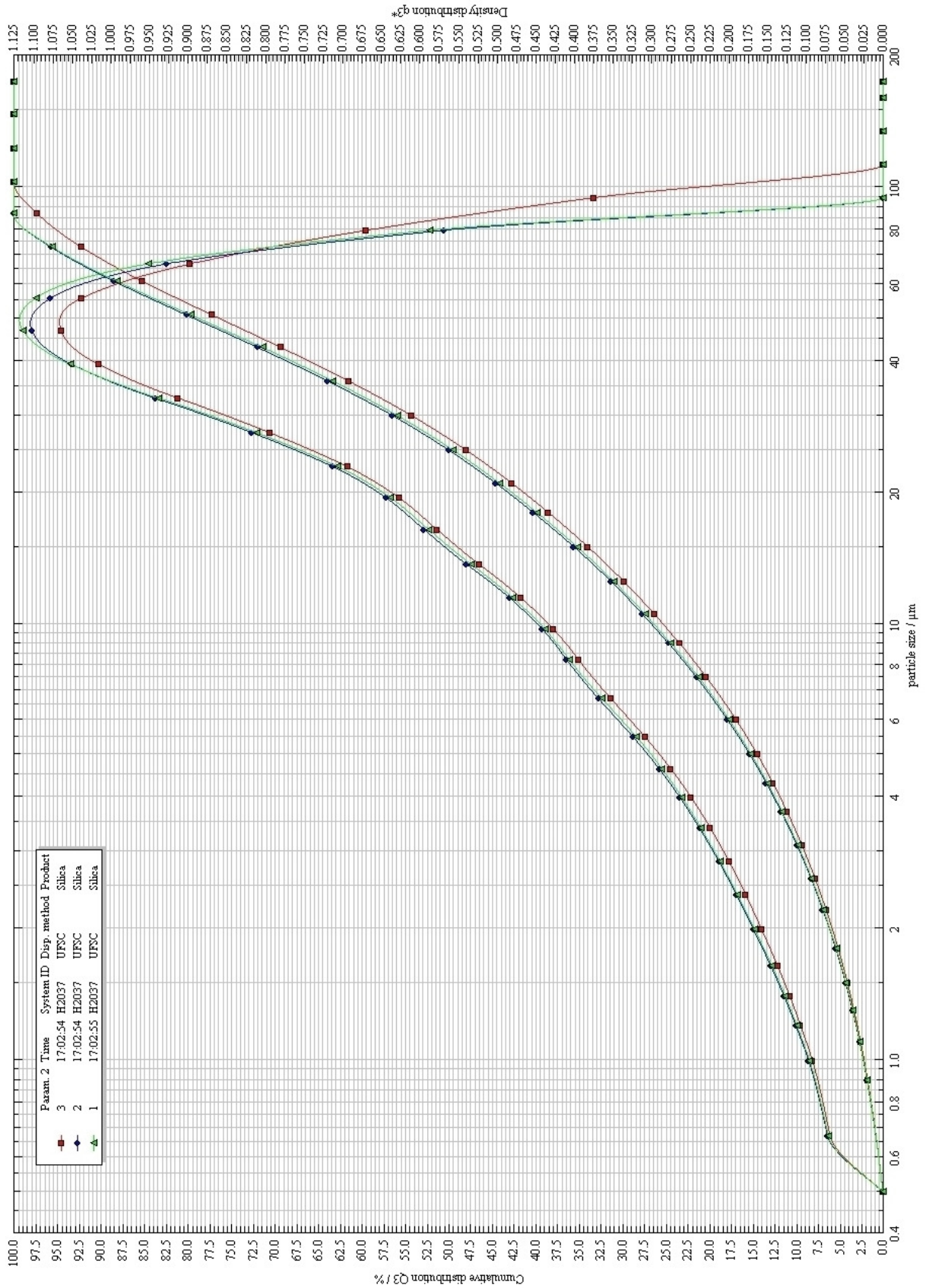
Produzir xerogel com um volume coeso e sem solventes na sua estrutura, no qual ofereça uma área fixa para servir de meio dielétrico em um capacitor, por exemplo, e que apresente microporosidade, é fundamental para realização de testes de caracterização elétrica e produção dos dispositivos.

A realização de uma secagem eficiente do gel, removendo o solvente presente na sua estrutura e substituindo por uma fase gasosa, para assim eliminar as correntes de fuga que impedem a construção de dispositivos dielétricos, é a próxima prioridade na continuação dos trabalhos. Com a secagem supercrítica pode-se substituir a fase líquida por uma gasosa e atenuar as forças capilares presentes, preservando assim o seu volume. Para isso, deseja-se construir uma câmara que forneça condições supercríticas de operação. A câmara que se pretende construir foi projetada por Smirnova (2002) e o esquema do projeto se encontra no anexo 2.

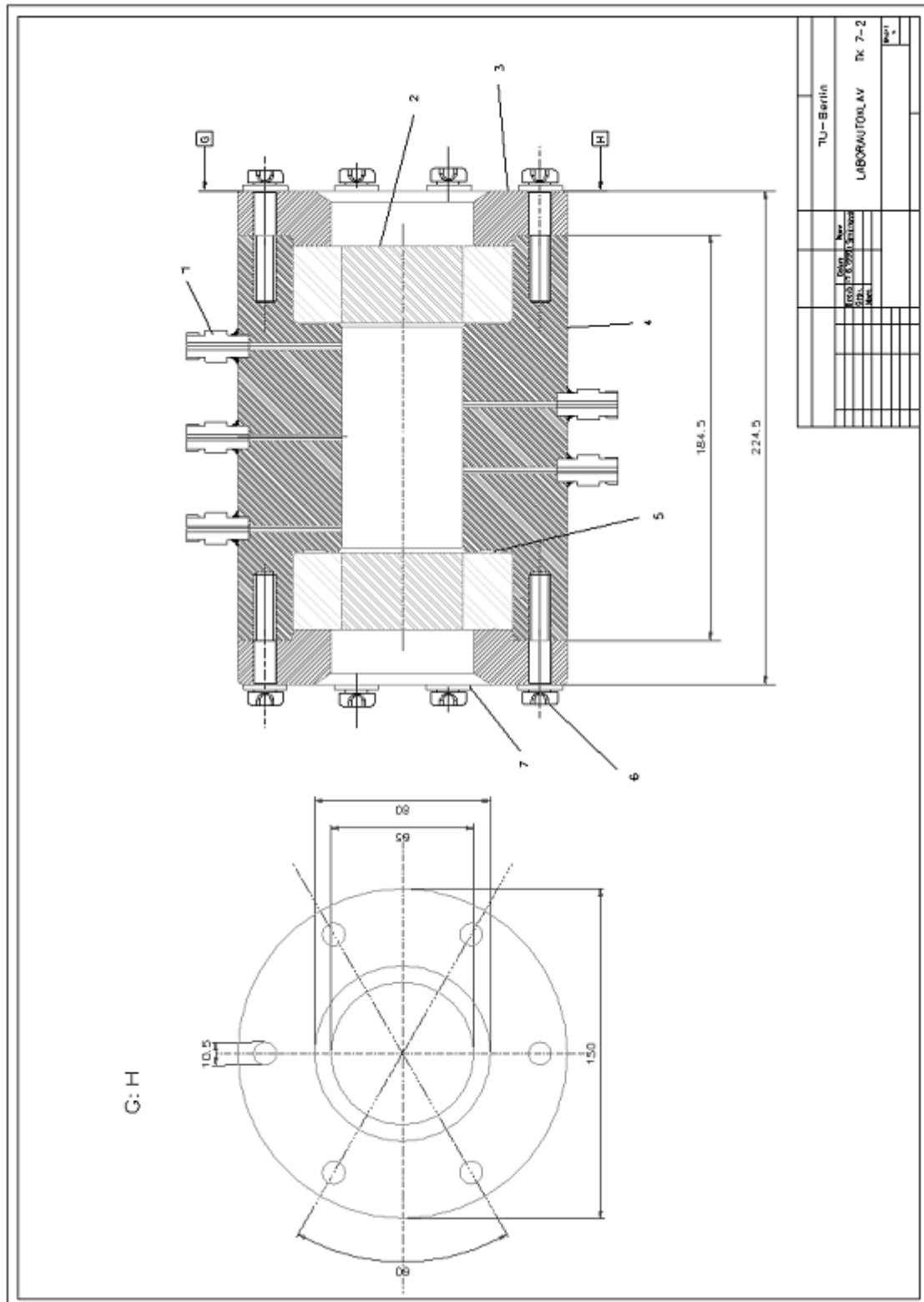
Com a matriz de sílica microporosa na estrutura aerogel pretende-se, na continuação deste trabalho, fazer caracterizações elétricas deste material e buscar fazer a incorporação de nanopartículas semicondutoras para produzir materiais com alta área superficial e com propriedades de fotoabsorbância, permitindo assim que

se produza um material com potencial de servir na construção de dispositivos fotovoltaicos.

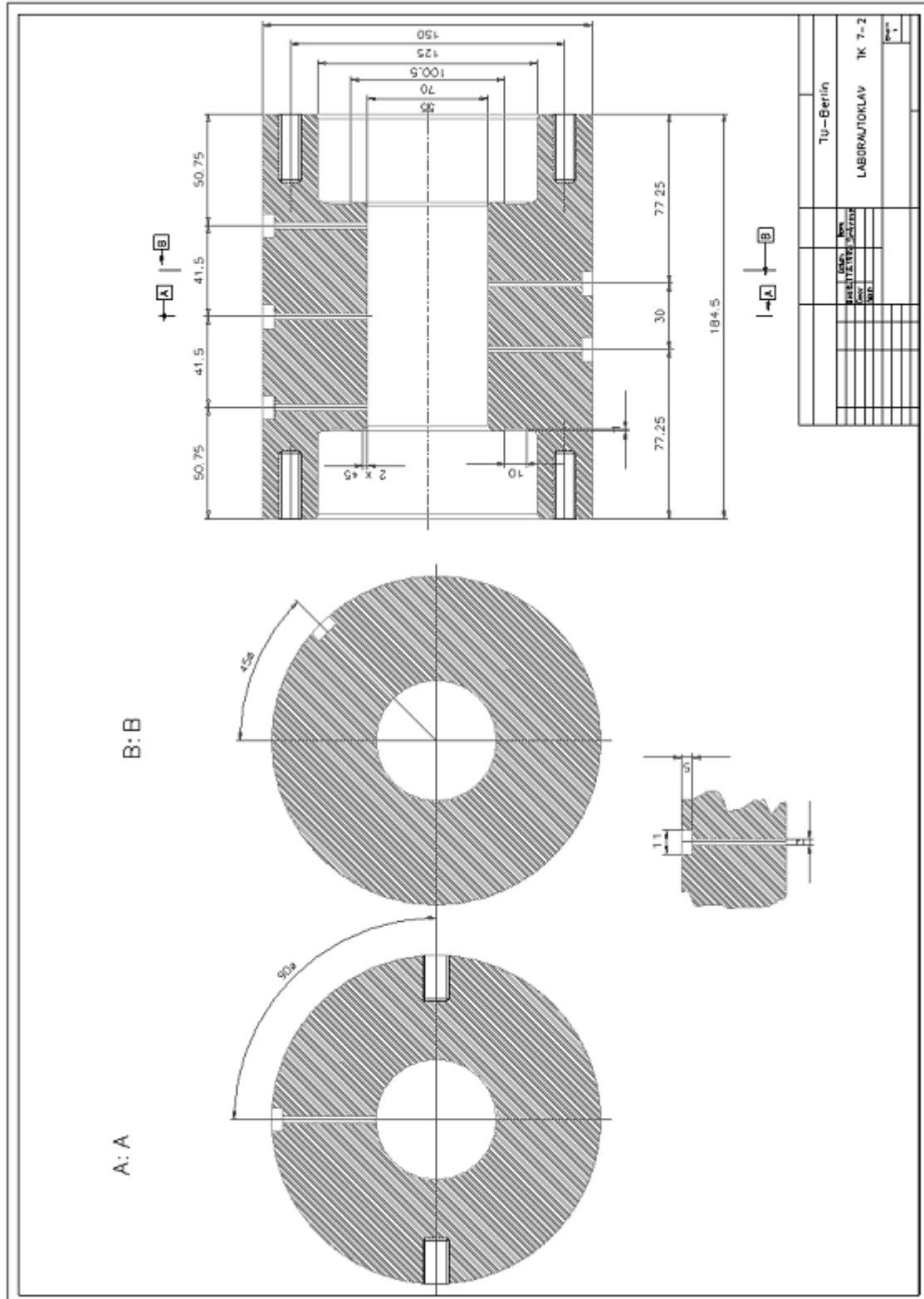
ANEXO 1 - Curva de Granulometria



ANEXO 2 - PROJETO DE CÂMARA DE SECAGEM SUPERCRÍTICA SMIRNOVA (2005)



ANEXO 2 - PROJETO DE CÂMARA DE SECAGEM SUPERCRÍTICA SMIRNOVA (2005)



REFERÊNCIAS

- ANTAL JR. et al. Cellulose Pyrolysis Kinetics. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 34, p. 703, 1995.
- BHARADWAJ, A. et al. Pyrolysis of rice husk. *Current Science*, v. 87, n. 7, p. 981, 2004.
- BRINKER, C. J. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990.
- CAO, G. *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. Imperial College Press, 2004.
- CORRIU, R. *Molecular chemistry of sol-gel derived nanomaterials*. United Kingdom: John Wiley&Sons, 2009.
- CHRISTENSEN, C. et al. The New Economics of Semiconductor Manufacturing. *IEEE Spectrum Online*. Disponível em <<http://www.spectrum.ieee.org/may08/6179>>. Último acesso em 30 maio 2009.
- CHAKRAVERTY, A.; KALEEMULLAH, S. Conversion of rice husk into amorphous silica and combustible gas. *Energy Convers. Mgmt.*, v. 32, n. 6, p. 565, 1991.
- DE SOUZA, M. F. et al. Silica Derived from Burned Rice Hulls. *Materials Research*, v. 5, n. 4, p. 467, 2002.
- DELLA, V. P. et al. Estudo comparativo entre a sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. *Química Nova*, v. 29, n. 6, p.1175, 2006.
- EBELMAN, M. *Ann. Chim. Phys.*, v. 16, p.129, 1846.
- EKATERINA, V. Colloidal aggregation phenomena. *Journal of colloid and interface science*, v. 298, n. 1, 2006.
- FERREIRA, C. S. *Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza da casca de arroz*. Florianópolis, 2005. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina.
- GRAHAM, T. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. *Journal of the Chemical Society*, v.17, p. 318, 1864.
- GREENWOOD, N. *Chemistry of the Elements*. ed. 2. Butterworth-Heinemann. 1997.
- GUAN, J. G. Influence of sidewall spacer on threshold voltage of MOSFET with high-k gate dielectric. *Microelectronics Reliability*, v. 8, n. 2, p. 181, 2007.

ILER, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. Wiley Interscience, 1979.

INTEL. *Innovation That Breaks the Performance Barrier*. Disponível em <<http://www.intel.com/technology/architecture-silicon/45nm-core2/>> . Último acesso em 30 maio 2009.

JUNKES, J. A.; RAMBO, C. R.; ZOLFRANK, C.; HOTZA, D. Obtenção de nanopartículas de sílica a partir da casca de arroz. *51 ° Congresso Brasileiro de Cerâmica*. 3 jun. 2007.

KAMATH, S. R.; PROCTOR, A. Silica Gel from Rice Hull Ash. *Cereal Chemistry*, v. 75, n. 4, p.484, 1998.

KISTLER, S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nature*, v. 227, p. 741, 1931.

LIMA, E. C. O. *Gelificação termorreversível em soluções aquosas de polifosfato de alumínio*. Campinas, 1995. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.

LIOU, T. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. *Materials Science and Engineering A*, v. 364, p. 313, 2003.

LIOU, T.; CHANG, F. The nitridation kinetics of pyrolyzed rice husks. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 35, p. 3375, 1996.

LOMBARDI, K. C.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F.; FILHO, U. P. R.; GUIMARÃES, J. L.; SCHREINER, W. H. *J. Colloid. Interf. Sci.*, v. 295-1, p. 135, 2006.

LUNDSTROM, M. Electronics from the bottom up: An approach to 21st century electronic devices. *Microelectronics*, v. 11, p.63, 2008.

MARTIN, H.; ADLER, J. Electrical properties. In: SHEFFLER, M.; COLOMBO, P. (editors) *Cellular Ceramics*. Weinheim:Wiley -VCH, 2005.

MEYER, L. H. et al. The role of inorganic fillers in silicone rubber for outdoor insulation. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 20, n. 4, 2004.

MISHRA, P. et al. Production and purification of silicon by calcium reduction of rice-husk white ash. *Journal of Materials Science*, v. 20, p. 4387, 1995.

MYERS, D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids*. ed. 2. John Wiley & Sons. 1999.

NAKA, Y. *Introduction to VLSI Process Engineering*. Chapman & Hall, 2007.

NEWPORTA, A. Synthesis of luminescent sol-gel materials for active electronic devices. *Circuits, Devices and Systems*, v. 145, n. 5, p.364, 1998.

PROCTOR, A. X-ray diffraction and scanning electron microscope studies of processed rice hull silica. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 67, n.9, p. 576, 1990.

RAMBO, C. R.; MARTINELLI, J. R.; BRESSANI, A. H. A. Synthesis of SiC and Cristobalite from Rice Husks by Microwave Heating. *Materials Science Forum*. v. 299-300, p. 63, 1999.

SMIRNOVA, I. *Synthesis of silica aerogels and their application as a drug delivery system*. Berlin, 2002. Tese de Doutorado, Technischen Universität Berlin.

SMITH, D. M. et al. Preparation of low-density xerogels at ambient pressure. *Journal of Non Crystalline Solids*, v.186, p. 104, 1995.

SULZ, C. H. *A Treatise on Beverages*. Dick & Fitzgerald Publishers, 1988.

SUN, L. Silicon-based materials from rice husks and their applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 25, p. 5861, 2001.

TENG, H.; WEI, Y. Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.37, p. 3806, 1998.

ULRICH, D. R. Potential impact of ultrastructure processing on government and industry. In: HENCH, L. (editor) *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*. John Willey & Sons, 1984.

UNGER, K. K. Porous Silica: Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography*, v. 16, 1979.

UNITED NUCLEAR. *Supplying the science hobbyist, industry, government, schools & universities since 1998*. Disponível em <<http://www.unitednuclear.com/aerogel.htm>>. Último acesso em 4 de junho de 2009.

WILL, K. S. et al. Delayering techniques. In: ROSS, R. J. et. Al. (editor), *Microelectronic Failure Analysis Desk Reference*. Ohio: ASM International, 2004, p.444.

YALÇIN, N.; Sevinç, V. Studies on sílica obtained from Rice husks. *Ceramics internacional*, v. 27, p. 219, 2001.