UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTABILIZAÇÃO DA FASE β E OBTENÇÃO
DA FASE α DA CRISTOBALITA A PARTIR
DO RESÍDUO DA CASCA DE ARROZ
QUEIMADA**

02

102 / 1996 / 001
[REDACTED]
6-2-01101

Eiji Harima

Dissertação apresentada à Área Interunidades
em Ciências e Engenharia de Materiais -
Campus de São Carlos - Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de mestre
em "Ciências e Engenharia de Materiais".

Orientador: Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

**São Carlos
1997**

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

Harima, Eiji.

Estabilização da fase β e obtenção da fase α da cristobalita a partir da casca de arroz queimada/Eiji Harima - São Carlos, 1997.

84 p.

Dissertação (mestrado) - Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, 1997.

Orientador: Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

1. Estabilização. 2. Cristobalita.

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 274-9285

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **EIJI HARIMA** APRESENTADA JUNTO A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 13/03/1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza - FCM/IFSC/USP

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez - FCM/IFSC/USP

Prof. Dr. José Anchieta Rodrigues - UFSCar

DEDICATÓRIA

Dedico, com grande orgulho e satisfação, aos meus familiares, especialmente à minha adorada esposa, Maria Fortunata, quem tanto me incentivou e apoiou em prosseguir meus estudos e aos meus filhos Peterson, Suzi e Viviani com muito amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Milton Ferreira de Souza pela excelente orientação e pela paciência e dedicação que nunca me faltou e principalmente pelo incentivo e apoio.
- Aos técnicos Rogério, João Castral, Vânia do CCDM-UFSCar e ao Marcelo Assumpção do microscópio eletrônico pelo excelente serviço prestado.
- Ao Prof. José Antônio Eiras pela concessão do uso do mini-atomizador e à Virgínia pela sua colaboração.
- À Prof(a). Dulcina Maria P. F. de Souza do DEMa-UFSCar pela sua colaboração e atenção dispensada.
- Ao colega Diogenes Reys Ardila pela sua ajuda e amizade.
- Aos colegas e amigos de trabalho Paulo, Roberto, Jean, Robson, Salete, com quem sempre pude contar.
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa.
- Aos colegas de Coordenação de Física e à ETFMT pela oportunidade e apoio proporcionado.
- A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.
- Ao Senhor bom Deus que sempre esteve presente nos momentos mais difíceis da minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
INTRODUÇÃO	01
OBJETIVOS	03
PARTE I - FUNDAMENTAÇÃO	04
1 - SÍLICA	05
1.1 - Sua ocorrência	05
1.2 - Polimorfismo	07
1.2.1 - Formas cristalinas da sílica na pressão ordinária	07
1.2.2 - Outras formas cristalinas da sílica	12
1.3 - Estruturas cristalinas	13
1.4 - Propriedades físicas	18
1.5 - Vidros	21
2 - CASCA DE ARROZ	24
2.1 - Introdução	24
2.2 - Alguns usos da casca de arroz	26

2.3 - Algumas considerações sobre a SiO ₂ da casca de arroz	27
3 - ESTABILIZAÇÃO QUÍMICA DA CRISTOBALITA β	29
3.1 - Introdução	29
3.2 - Revisão histórica	29
3.3 - Mecanismos de estabilização	31
3.4 - Efeitos dos dopantes	32
3.5 - Alguns usos da cristobalita β	33
3.6 - Alguns resultados obtidos na literatura	34

PARTE II - CONVERSÃO DA SÍLICA DA CASCA DE ARROZ EM CRISTOBALITA 39

1 - MATÉRIA PRIMA	40
1.1 - Composição química da casca de arroz	40
1.2 - Comportamento reológico da CAQ moída	41
2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
2.1 - MATERIAIS	43
2.1.a - Para obtenção da cristobalita α	43
2.1.b - Para estabilização da cristobalita β	43
2.2 - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO	44
2.2.1 - Pré-preparação	44
2.2.1.1 - Purificação	44
2.2.1.2 - Moagem	44
2.2.2 - Preparação de amostras	45

2.2.2.3 - Molhamento incipiente	47
2.2.3 - Calcinação	48
2.2.4 - Sinterização	48
2.3 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	49
2.3.1 - Análise por difração de R-X	49
2.3.2 - Análises térmicas	49
2.3.3 - Análise da distribuição de tamanho de partículas	50
2.3.4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
2.3.5 - Análise de área específica por adsorção física	51
2.3.6 - Análise de poros por porosímetro de mercúrio	51
3 - RESULTADOS	52
3.1 -Difratograma de R-X	52
3.2 - Calorimetria diferencial de varredura (CDV)	54
3.3 - Dilatometria	54
3.4 - Distribuição granulométrica e área específica de partículas de CAQ moída	55
3.5 - Tamanho, forma e estado de agregação de partículas	56
3.6 - Porosimetria	58
3.7 - Curva de compactação	59
4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	60
4.1 - MATÉRIA PRIMA	60
4.1.1 - As fases presentes na casca de arroz	60
4.1.2 - Efeito do carbono sobre a cristalização da sílica	61
4.1.3 - Distribuição granulométrica	61
4.2 - PREPARAÇÃO DE MATERIAIS	62
4.3 - CRISTOBALITA α	65

4.4 - CRISTOBALITA β	69
5 - CONCLUSÕES	72
6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	73
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
APÊNDICE: ESTABILIZAÇÃO EM OUTROS SISTEMAS CERÂMICOS	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Diagrama de equilíbrio para SiO_2	08
Figura 02 - Diagrama incluindo as fases metaestável do sistema SiO_2	08
Figura 03 - Representação esquemática das transformações alotrópicas da sílica cristalina	10
Figura 04 - Ilustração do processo de transição com barreira de energia entre três estágios	11
Figura 05 - Tetraedro de Si - O	14
Figura 06 - Alguns íons silicatos e estrutura em cadeia	15
Figura 07 - Ilustração das estruturas do quartzo	16
Figura 08 - Disposição ideal da sílica tetraédrica adjacente	16
Figura 09 - Estruturas idealizadas da sílica cristalina	17
Figura 10 - Estruturas da cristobalita	17
Figura 11 - Comportamento da expansão térmica da sílica cristalina	19
Figura 12 - Estruturas de sílica cristalina e vítrea	21
Figura 13 - Padrão de DRX do cristal e do vidro de sílica	22
Figura 14 - Estrutura de vidro de silicato de sódio	23
Figura 15 - Secção longitudinal da casca de arroz	25
Figura 16 - Ilustração esquemática da estrutura de CEQ	32
Figura 17 - Gráfico DRX das cristobalitas α e β (obtida na literatura)	36
Figura 18 - Gráfico da calorimetria diferencial de varredura (obtida na literatura)	36

Figura 19 - Gráfico da dilatometria (obtida na literatura)	37
Figura 20 - Modelo do mecanismo de dilatação	41
Figura 21 - Representação esquemática da formação de partículas no atomizador	46
Figura 22 - Gráficos da DRX da matéria prima	53
Figura 23 - Gráficos da DRX dos pós calcinados	53
Figura 24 - Gráfico da CDV da cristobalita α	54
Figura 25 - Gráfico da CDV da cristobalita estabilizada	54
Figura 26 - Gráfico da dilatometria da cristobalita α	54
Figura 27 - Gráfico da dilatometria da cristobalita estabilizada	54
Figura 28 - Gráfico da distribuição granulométrica da CAQ moída	56
Figura 29 - Micrografia da casca de arroz	57
Figura 30 - Micrografia do pó sinterizado mostrando alta porosidade	57
Figura 31 - Micrografia do pó sinterizado mostrando estrutura interconectada	58
Figura 32 - Curva de compactação da CAQ moída por 24 h	59
Figura 33 - Ilustração da redução do campo de tensão na ZrO_2 estabilizada	83

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Constantes estruturais da sílica	18
Tabela II - Densidade média de cada fase e a expansão volumétrica durante a transição de fase da sílica	20
Tabela III - Fases formadas após calcinação por 24 h (dados da literatura)	35
Tabela IV - Fases formadas a partir da síntese de gel (dados da literatura)	35
Tabela V - Calor e temperatura de transição de fase da cristobalita (dados da literatura)	37
Tabela VI - Coeficiente de expansão da cristobalita (dados da literatura)	38
Tabela VII - Composição química do resíduo da casca de arroz	40
Tabela VIII - Resultados da DRX	52
Tabela IX - Tempo de moagem e tamanho de partículas de CAQ moída	55

RESUMO

A sílica obtida da queima de casca de arroz foi convertida para cristobalita nas fases α e β . A estabilização da fase β foi obtida pela introdução de alumínio e cálcio na rede de sílica, 1000-1100 °C, na proporção $\text{CaO:2Al}_2\text{O}_3\text{:38SiO}_2$. Foi observado que a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ da cristobalita α tem sua temperatura de transição reduzida para 175 °C bem como a sua entalpia de transição, de 16,0 J/g para 7,0 J/g. Esse efeito é causado pela introdução do íon K^+ , presente na casca de arroz, na estrutura da sílica.

O processamento empregado nessa conversão usa equipamentos normalmente encontrados em empresas de cerâmica tradicional - moinho, atomizador, prensa e forno.

ABSTRACT

Silica from burned rice hulls have been converted to the β and α phases of cristobalite. The β phase stabilization was accomplished by the introduction of aluminum and calcium in the silica structure, at 1000-1100 °C, in the following proportion $\text{CaO}:\text{2Al}_2\text{O}_3:\text{38SiO}_2$. The phase transition $\alpha \rightarrow \beta$ of the α -cristobalite has a lower transition temperature, as compared with cristobalite made from pure silica, from 270 °C to 170 °C. Also the transition enthalpy was reduced from 16,0 J/g to 7,0 J/g. These changes were attributed to the K^+ ion present in the silica structure of the burned silica.

The processing employed in this conversion makes usage of equipments usually utilized in the traditional ceramic companies - mill, spray dryer, furnaces, and press.

INTRODUÇÃO

A casca de arroz, um dos maiores rejeitos agrícolas, é um material fibroso composto principalmente de celulose, lignina e resíduo inorgânico. O resíduo, obtido pela decomposição da matéria orgânica, contém, aproximadamente, 95 % de sílica (Houston, 1972; Govinda Rao, 1980).

A casca de arroz não tem valor comercial e é geralmente usada como fonte alternativa de energia calorífica. Após a sua queima sobra a cinza de difícil degradação e com pouquíssimo nutriente para o solo, de modo que não serve nem como fertilizante. Essa cinza contém, além da matéria orgânica remanescente, pó fino de sílica, com partículas na forma acicular, que causa dano ao sistema respiratório, a silicose, quando inalado e, em contato com a pele, a sua irritação.

Com a intenção de dar um destino proveitoso a esse resíduo que sobra da queima da casca de arroz resolvemos pesquisá-lo e usar como fonte de sílica para possíveis usos na manufatura de cerâmicas.

A sílica apresenta-se sob três formas cristalinas: quartzo, tridimita e cristobalita. A cristobalita possui arranjo estrutural de baixa (fase α) e alta (fase β) temperatura. A fase β , estável acima de 1470 °C, transiciona-se, sob resfriamento, para a fase α entre 170 °C e 270 °C. No entanto, a estrutura de alta temperatura pode

ser estabilizada até a temperatura ambiente sem sofrer a mudança para a fase α (Perrotta et al, 1989; Saltzberg et al, 1992; Thomas et al, 1994).

A cristobalita β oferece várias vantagens como material cerâmico: possui menor coeficiente de expansão térmica do que as outras formas de sílica cristalina, baixa condutividade térmica e pequeno valor da constante dielétrica. Esse conjunto de propriedades a torna um excelente refratário e um bom material para uso em substrato eletrônico ou na fundição de precisão.

Atualmente se tem grande interesse no estudo da cristobalita β estabilizada devido às suas propriedades promissoras citadas acima. Também muitos trabalhos recentes foram publicados sobre a sílica da casca de arroz devido a sua alta reatividade. Por essas e outras razões já mencionadas é que apresentamos, nesta dissertação, uma forma de aproveitar o resíduo da queima da casca de arroz para obter a fase α e estabilizar a fase β da cristobalita.

As fases α e β da cristobalita foram caracterizadas usando as seguintes técnicas: a) identificação de fases $\Rightarrow$ DRX, b) transição de fase $\Rightarrow$ DSC e dilatométrica, c) tamanho de grão $\Rightarrow$ sedígrafo e d) morfologia $\Rightarrow$ MEV.

O trabalho está dividido em duas partes. A parte I refere-se à fundamentação básica incluindo as várias fases da sílica, à casca de arroz como fonte alternativa de sílica, aos mecanismos e aos efeitos dos dopantes na estabilização da cristobalita β . A parte II compreende a exposição do trabalho experimental contendo métodos de preparação e caracterização de materiais, discussões dos resultados obtidos, conclusões e sugestões.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

O maior interesse deste trabalho é a reciclagem de um dos maiores rejeitos agro-industriais, o resíduo da queima da casca de arroz. Os danos ambientais que esse rejeito causa residem no seu alto teor de sílica. Este trabalho visa transformar essa sílica, que está na forma amorfa, em sílica cristalina, a cristobalita, para possíveis usos na fabricação de materiais cerâmicos.

OBJETIVO ESPECÍFICO

Para alcançar o objetivo principal proposto é necessário que os seguintes itens sejam analisados e discutidos:

- Testar vários métodos de preparação do pó que sejam economicamente viáveis;
- Verificar as condições de estabilidade da fase β : faixa de composição, temperatura e tempo de calcinação;
- Confrontar os resultados obtidos com os da literatura.

PARTE I

FUNDAMENTAÇÃO

1 - SÍLICA

1.1 - SUA OCORRÊNCIA

O silício faz parte de um quinto, em peso, da composição da face terrestre e é o segundo elemento mais abundante, sendo excedido apenas pelo oxigênio. O silício é encontrado sob várias formas e em diferentes combinações na natureza. A sílica pode ocorrer no estado livre, hidratada ou em combinação com outras substâncias para formar o complexo grupo dos silicatos (Grimshaw, 1971). Quartzo, ametista, ágata, flint, e opala são algumas das formas em que o silício aparece como óxido. Granito, feldspato, argila, mica e amianto são alguns dos inúmeros silicatos minerais.

O silício é um dos elementos mais úteis ao homem. Na forma de areia ele é usado para fazer vidros e concretos. Também é um material refratário útil para trabalhos em altas temperaturas e, na forma de silicatos, é usado na fabricação de produtos cerâmicos.

O quartzo pode ser encontrado na forma maciça e como pequenos grãos disseminados através de outros minerais. As outras duas formas alotrópicas da sílica

cristalina, a tridimita e a cristobalita, são muito raras na natureza, geralmente associadas ao último estágio de cristalização das rochas vulcânicas (Grimshaw, 1971).

A sílica é importante na vida das plantas e animais. Diatomáceas e radiolários são minúsculos protozoários que possuem esqueletos siliciosos. Eles crescem nos locais onde há abundância de sílica na solução, como no leito Miocena da Califórnia onde a lava vulcânica de alto teor de silício tem-se depositado e promovido o seu crescimento. A deposição desses esqueletos siliciosos no fundo de alguns lagos dá origem as terras diatomáceas, que dá um excelente refratário (Grimshaw, 1971; Kingery et al, 1976; Singer & Singer, 1963).

O dióxido de silício é também encontrado em várias partes de algumas plantas. Nas plantas como “Cyperus”, “Ulmus”, “Coffea”, “Eucalyptus” (Lanning, 1960), “Fragaria”, “Equisentum” e secreção do bambu (Sterling, 1967) foram encontradas sílica na forma amorfa e também na forma cristalina. Na alga verde, *chlorochytridion tuberculatum*, foi encontrado quartzo cristalino (Brandenberger)¹⁾ apud Sterling (1976). Dentre as plantas que possuem a sílica na sua estrutura, o arroz (na palha e principalmente na casca) é o que contém maior teor de sílica na forma amorfa (Houston, 1972; Govinda Rao, 1980).

¹⁾ Brandenberger, E., and Frey-Wyssling, A. (1947) Über die Membransubstanzen von *Chlorochytridion tuberculatum* W. Vischer. *Experientia* 3: 492-3.

1.2 - POLIMORFISMO

1.2.1 Formas cristalinas da sílica na pressão ordinária

Até 1890 apenas o quartzo era considerado como a única sílica cristalina de ocorrência natural. As outras duas formas, a tridimita e a cristobalita, eram tão raras que foram consideradas peças de museu. Mallard¹⁾ e mais tarde Holmquist²⁾ apud Eitel (1957) descobriram que ambos minerais poderiam ser obtidos pela cristalização dos tijolos de sílica dos fornos industriais.

A sílica cristalina apresenta-se sob diversas formas polimórficas correspondente a diferentes modos de agrupamento da sílica tetraedral. Cada uma dessas formas pode ter duas ou mais configurações. Cada configuração tem o seu intervalo térmico de estabilidade. No diagrama de equilíbrio de pressão x temperatura há três tipos de estruturas básicas: quartzo, tridimita e cristobalita. As relações entre as várias formas cristalinas da sílica foi estudada com grande profundidade por Fenner (1913) usando o método do equilíbrio estático.

As três fases polimórficas da sílica, quartzo, tridimita e cristobalita, tem, cada uma, a forma de baixa (α) e de alta (β) temperatura. A forma mais estável, na temperatura ambiente, é o quartzo α . O quartzo α transforma-se em quartzo β à 573 °C, e permanece estável até 870 °C; entre 870 °C e 1470 °C persiste a forma tridimita β_2 ; de 1470 °C até 1713 °C ela se modifica para a cristobalita β ; acima de 1710 °C

¹⁾ Mallard, E. (1890) *Bull. Soc. Min. Fr.*, 13, 172.

²⁾ Holmquist, P. J. (1911) *Geol. Fören. Förhandlg.*, 245-60, *Stockolm*.

ocorre a fusão da sílica, conforme o diagrama de equilíbrio de fase da figura 1.

Muitas vezes outras fases cristalinas estão presentes no sistema SiO_2 , porém, fora do equilíbrio de fases. Elas permanecem no estado metaestável porque necessitam de alta energia de ativação para convertê-las nas fases mais estáveis (Kingery et al, 1976). Isso é comum acontecer com a tridimita e a cristobalita, fig. 2.

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio para SiO_2 .

Figura 2 - Diagrama incluindo as fases metaestáveis do sistema SiO_2 .

Sob resfriamento normal a tridimita β_2 sofre inversão para tridimita β_1 , em torno de 163 °C, permanecendo metaestável até 117 °C; abaixo dessa temperatura ocorre outra inversão, para a tridimita α . A fase β da cristobalita mantém-se metaestável até entre 270 °C e 170 °C, dependendo das condições de tratamento térmico (Roy & Roy, 1964); abaixo dessa temperatura ocorre uma inversão para cristobalita α .

Há fundamentalmente dois tipos de transformações alotrópicas que podem ocorrer com a estrutura cristalina da sílica, considerando-se a velocidade de reação: transformação rápida e reversível e outra que ocorre lentamente e numa temperatura bem definida. Na primeira, também conhecida como transformação alto-baixo, acontece apenas uma mudança no ângulo de ligação e um ligeiro ajuste na distância interatômica, gerando distorções na estrutura básica sem quebrar as ligações químicas. A segunda, é uma mudança mais radical, envolvendo quebra de ligações e rearranjo de átomos, criando novas estruturas (Singer & Singer, 1963; Grimshaw, 1971; Kingery et al, 1976).

A transformação rápida, que ocorre sem barreira de energia, é denominada de transformação displaciva e a transformação que ocorre lentamente com transposição de barreira de energia é denominada de transformação reconstitutiva (Kingery et al, 1976; Jastrzebski, 1989). As transformações que ocorrem nas estruturas da sílica cristalina podem ser esquematizadas conforme a figura 3.

A estabilidade de um sistema é governada pela energia livre de Gibbs. Quanto menor é a energia livre maior é a estabilidade do sistema.

$$G = E + PV - TS$$

Figura 3 - Representação esquemática dos principais tipos de transformações alotrópicas que ocorrem na sílica cristalina.

onde E é a energia interna, proveniente da configuração estrutural, P é a pressão de vapor, T é a temperatura e S é a entropia. Portanto, para uma determinada temperatura, a fase mais estável é aquela que possui menor pressão de vapor. Para temperaturas elevadas o termo TS torna-se dominante no sistema, de modo que a forma polimórfica de maior entropia pode atingir a estabilidade apesar de sua maior energia interna (Kingery et al, 1976).

Normalmente, cristais de quartzo puro podem ser aquecidos até a sua fusão sem que haja apreciável conversão em tridimita ou cristobalita. Similarmente, tridimita ou cristobalita desenvolvidas em altas temperaturas não revertem na sua forma mais estável, o quartzo, sob resfriamento. Devido a lentidão do processo de transição elas podem permanecer no estado metaestável indefinidamente.

A taxa de transição para a fase mais estável pode ser muito baixa se a energia de ativação for muito alta. A cinética de transição de fase é governada pela equação

$$K = A \exp(-Q/RT)$$

onde A é uma constante que depende da mobilidade das partículas e do estado físico da matéria, Q é a energia de ativação experimental, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

Na sílica, a formação de fase metaestável é favorecida, mesmo possuindo energia livre intermediária entre a fase mãe e a fase mais estável no equilíbrio, porque oferece uma barreira de energia de ativação menor nessa transição. Kingery et al (1976) ilustraram esse tipo de transição brilhantemente conforme a figura 4.

No tijolo refratário a base de sílica é comum adicionar pequena quantidade de CaO para facilitar a transição em tridimita ou cristobalita, que são as fases desejáveis (Kingery et al, 1976; Grimshaw, 1971). O cálcio funciona como agente catalisador eliminando a barreira de energia de ativação para tal processo.

Figura 4 - Ilustração do processo de transição com barreira de energia entre três estágios.

1.2.2 - Outras formas cristalinas da sílica

A calcedônia, outra forma cristalina da sílica, foi investigada pela primeira vez por Le Chatelier¹⁾ apud Fenner (1913). Ele observou que um aumento súbito de volume ocorre entre 170 e 245 °C. Calcedônia tem uma forma botrioidal (semelhante a um cacho de uva) e sob microscópio nota-se um hábito fibroso formado pela precipitação de sílica. Algumas amostras podem ter uma estrutura deformada de quartzo com considerável quantidade de microporos. A sua cor pode variar de branco a azul ou marrom, tem dureza 7 e densidade entre 2,55 e 2,58 g/cm³.

O diagrama de fase de sílica apresentado por Fenner (1913) envolve apenas fases formadas na pressão normal. Quando a sílica fica submetida a alta pressão e a alta temperatura forma fases cristalinas de alta densidade. Através do método hidrotérmico foi possível sintetizar a coesita e a keatita. Mais tarde, Ostrovsky²⁾ apud Singer & Singer (1963) descreveu a síntese da estishovita.

A coesita, uma forma da sílica cristalina densa (3,01 g/cm³), foi investigada por Coes³⁾ apud Eitel (1957). Ela é formada quando ácido silícico, flint ou quartzo é aquecido a 500-800 °C sob uma pressão de 15 a 35 Kbar. Quando resfriada, ela é relativamente estável a temperatura ordinária.

A keatita é formada pelo aquecimento da sílica micro-amorfa (ácido silícico) na presença de água a 400-500 °C e sob uma pressão de 0,8 a 1,3 Kbar. Ela tem uma densidade de 2,50 g/cm³ e foi investigada por Keat⁴⁾ apud Grimshaw (1971).

¹⁾ Le Chatelier. (1890) *Compt. Rend.*, cxi, 123.

²⁾ Ostrovsky, I. A. (1967) *J. Geol.*, 5, 325.

³⁾ Coes, L. (1953) *Science (NY)*, 118, 131.

⁴⁾ Keat, P. P. (1954) *Science*, 120, 328.

A estishovita é produzida pelo aquecimento da sílica na pressão acima de 160 Kbar entre 1200-1400 °C. Essa forma é a mais densa, 4,35 g/cm³, de todas as formas da sílica cristalina discutida até aqui.

Recentemente Palmer et al (1994) conseguiram sintetizar uma outra fase da cristobalita, a qual foi denominada de C-II, aplicando-se uma pressão de 310 Kbar. A nova fase da cristobalita é monoclinica.

1.3 - ESTRUTURAS CRISTALINAS

Estruturas que consistem exclusivamente de ligações covalentes ao longo do reticulado cristalino são raras. O carbono pode formar quatro ligações covalentes formando ângulos iguais de 109°28' uma com a outra. O diamante e o grafite são denominados compostos covalentes puros. O silício é, em algum aspecto, semelhante ao carbono porque tem um caráter fortemente covalente, formando estruturas coordenadas tetraedricamente, podendo ainda formar cadeias e grupos complexos. Porém, existem diferenças grandes entre seus compostos: os óxidos de carbono, nas condições normais, são gases, ao passo que, os óxidos de silício são sólidos. Os compostos de silício são geralmente óxidos, que usualmente são chamados de silicatos.

A unidade fundamental de sílica e de todos os silicatos é um tetraedro formado por Si - O, onde o átomo de silício localizado no centro de um tetraedro é coordenado por quatro átomos de oxigênio. Essa unidade é mostrada na figura 5 e pode ser representada quimicamente como (SiO₄)⁴⁻.

O tipo de estrutura de alguns silicatos é governado pelo modo com que as unidades $(\text{SiO}_4)^{4-}$ estão interligadas. Quando um átomo de silício se liga tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio, temos o silicato natural mais simples, os ortossilicatos. A unidade básica de ortossilicato $(\text{SiO}_4)^{4-}$ é raramente encontrada independentemente. As unidades facilmente juntam-se para formar anéis, cadeias, grupos, folhas ou redes tridimensionais. Os tetraedros são ligados entre si por vértices comuns, jamais por arestas ou faces.

Figura 5 - Tetraedro de Si - O: (a) vista tridimensional e (b) esquemática; bola preta é o átomo de silício rodeado por quatro átomos de oxigênio.

Quando duas unidades de ortossilicatos se ligam entre si, usando oxigênio como elo de ligação, tem-se o radical metassilicato $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, figura 6a.

Quando várias unidades $(\text{SiO}_4)^{4-}$ se unem, formando uma variedade de estruturas de anéis ou de cadeias, dá origem a um grande grupo de minerais denominado piroxênios, esquema (b) da figura 6. Aqui, dois vértices estão ligados tal que a cadeia completa tem a fórmula geral $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$.

Figura 6 - Alguns íons silicatos e estruturas em cadeia.

A ligação de três vértices forma uma estrutura $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6-}$ de camada, esquema (c) da figura 6, que dá origem a outro grande grupo de minerais chamado anfibólios, entre os quais estão os amiantos.

Quando todos os vértices estiverem ligados tem-se a formação de uma rede tridimensional de fórmula estrutural $(\text{SiO})_n$. Aqui os diferentes modos de combinação do grupo tetraedral formam as três estruturas básicas, quartzo, tridimita e cristobalita, e o ângulo Si - O - Si pode variar, dando as formas de baixa e alta temperatura de cada isomorfo (Singer & Singer, 1963).

Todas as estruturas de baixa temperatura são formadas pela distorção das estruturas básicas mais simétricas de alta temperatura (Kingery et al, 1976). O

quartzo α possui uma estrutura distorcida, provocada pelo deslocamento dos íons, comparada a estrutura simétrica do quartzo β , figura 7.

Figura 7 - Ilustração das estruturas do quartzo nas formas de (a) alta temperatura e (b) baixa temperatura.

As principais diferenças entre as modificações β da tridimita, cristobalita e quartzo estão na união entre os tetraedros vizinhos, figura 8. No quartzo o ângulo

Figura 8 - Disposição ideal da sílica tetraédrica adjacente.

Si - O - Si de dois tetraedros é de aproximadamente 150°, na cristobalita e tridimita em torno de 180°. Além disso, na cristobalita, ilustração (a), os três átomos de

oxigênio do tetraedro superior são simétricos aos átomos do plano inferior, enquanto na tridimita, ilustração (b), os átomos do plano superior estão rodados de 180° em relação aos átomos do plano inferior.

A disposição tridimensional dessas estruturas está ilustrada na figura 9.

Figura 9 - Estrutura idealizada da sílica: (a) tridimita, (b) cristobalita e (c) quartzo.

As estruturas alfa e beta da cristobalita são mostradas na figura 10. A cristobalita α possui uma estrutura cúbica de face centrada e a cristobalita β , estrutura tetragonal.

Figura 10 - Estruturas da cristobalita: (a) alfa e (b) beta.

A tabela I mostra a rede e o grupo espacial a que pertence cada forma da sílica, bem como a dimensão de cada cela.

Tabela I - Constantes estruturais da sílica.

Mineral	Sistema cristalino	Grupo espacial	Dimensão da cela (°Å)	
			a	c
quartzo α	trigonal	P3 ₂ 21	4,90	5,39
quartzo β	hexagonal	P6 ₄ 22	4,99	5,45
tridimita α	hexagonal	-	5,01	8,18
tridimita β	hexagonal	P62c	5,03	8,22
cristobalita α	tetragonal	P4 ₁ 2 ₁ 2	4,97	6,92
cristobalita β	cúbica	Fd3m	7,14	

Fonte: Grimshaw, 1971.

1.4 - PROPRIEDADES FÍSICAS

A sílica na sua forma mais estável na temperatura ambiente, o quartzo, apresenta-se como cristal transparente, quando puro, mas mostra uma variedade de cores quando impurezas estão presentes. O quartzo é opticamente ativo, isto é, gira o plano da luz polarizada para a direita ou para a esquerda, dependendo da direção da cadeia espiral na sua estrutura (Worral, 1975).

O quartzo tem uma densidade de 2,65 g/cm³, a 20 °C, e uma dureza 7. Seu índice de refração é de 1,55 e uma birrefringência de 0,009.

Os cristais de tridimita na forma mais estável geralmente têm aparência de uma cunha ou fenda torcida quando vista sob microscópio (Fenner, 1913; Grimshaw, 1971). A estrutura cristalina da tridimita é mais aberta do que a do quartzo, e por isso, a sua densidade é menor: 2,27 g/cm³ a 20 °C. Tem um índice de refração 1,47 e uma birrefringência de 0,0018.

A cristobalita na forma mais estável possui uma densidade de 2,32 g/cm³, índice de refração de 1,48 e birrefringência de 0,005.

Existe uma certa incerteza nos valores da densidade, índice de refração e birrefringência da tridimita e da cristobalita. Segundo Eitel (1957) essas variações são causadas pela desordem estrutural, gerada pela anomalia na sequência de empilhamento das camadas de unidade tetraédrica. Essa desordem estrutural foi posteriormente investigada por Hua et al (1989), Withers et al (1989), Hatch & Ghose (1991) e Phillips et al (1993).

A densidade para a cristobalita varia entre 2,30 e 2,33 g/cm³, o índice de refração varia entre 1,486 e 1,487 e a birrefringência entre 0,001 e 0,005. Para tridimita, a variabilidade é ainda maior: densidades são obtidas entre 2,26 e 2,30, índice de refração entre 1,473 e 1,480 e birrefringência entre 0,001 e 0,005.

Todas as três formas da sílica apresentam uma descontinuidade no coeficiente de expansão térmica, causada pela transição de fase de primeira ordem. Essa transição ocorre numa temperatura bem definida, figura 11.

Figura 11 - Comportamento da expansão térmica da sílica cristalina.

As transições de fase alto $\rightarrow$ baixo ocorrem rapidamente e são acompanhadas de uma súbita variação de volume. A mudança de volume que ocorre pela rápida inversão de fase é o maior desafio na indústria cerâmica, particularmente a transição $\alpha \rightarrow \beta$ do quartzo a 573 °C que tem uma expansão de 2,4 % (Singer & Singer, 1963). Essa rápida mudança geralmente causa trincas nos tijolos de sílica.

As transições do quartzo para a tridimita ou da tridimita para a cristobalita necessitam de longo período para atingir o equilíbrio. Por isso, a mudança de volume, mesmo sendo grande, como no caso da transição quartzo $\rightarrow$ tridimita, que é de 12,6 % , não ocorre subitamente, e portanto não gera trincas nas peças cerâmicas.

A tabela II mostra a densidade média de cada uma das fases da sílica bem como o valor percentual de expansão volumétrica em cada transição.

Tabela II - Densidade média de cada uma das fases e a expansão cúbica durante a transição de fase da sílica

Fases	Densidade (g/cm ³)	Transição	Expansão cúbica (%)
Quartzo α	2,65	Quartzo $\alpha \rightarrow \beta$	2,4
Quartzo β	2,60	Tridimita $\alpha \rightarrow \beta_1$	0
Tridimita α	2,32	Tridimita $\beta_1 \rightarrow \beta_2$	0
Tridimita β_1	2,32	Cristobalita $\alpha \rightarrow \beta$	5,6
Tridimita β_2	2,32	Quartzo $\beta \rightarrow$ Tridimita β_2	12,6
Cristobalita α	2,32	Tridimita $\beta_2 \rightarrow$ Cristobalita β	5,0
Cristobalita β	2,21	Quartzo $\alpha \rightarrow$ Cristobalita α	14,2

Fonte: Singer & Singer, 1963.

1.5 - VIDROS

Em altas temperaturas, as redes de silicatos ordenadas dissociam-se, de modo que as unidades tetraédricas da sílica $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ficam isoladas e livres para migrarem. Quando resfriadas lentamente as unidades juntam-se novamente, ligações são refeitas e geralmente um rearranjo simétrico é conseguido após o material tornar-se completamente sólido. Porém, se a temperatura for abaixada rapidamente, há uma tendência para o líquido ficar muito viscoso antes que as unidades possam se rearranjar ordenadamente. O sólido resultante comporta-se como um líquido super-resfriado e é chamado de vidro.

A diferença entre um cristal simétrico e uma rede aleatoriamente arranjada do vidro está representada nas figuras 12(a) e 12(b), respectivamente. A distância Si - O permanece a mesma para ambos, mas o ângulo Si - O - Si para os vidros é

Figura 12 - Representação esquemática das estruturas de: (a) sílica cristalina e (b) vidro

A estrutura de sílica vítrea é metaestável e portanto tem a tendência de mudar-se lentamente para a forma cristalina mais estável, de menor energia livre. Se ela for mantida na temperatura acima de 870 °C, por um longo período, recristaliza-se em cristobalita e eventualmente em tridimita, se as condições forem favoráveis*. Tal processo é conhecido como devitrificação (Worral, 1975). Na temperatura ambiente, a taxa em que a devitrificação ocorre para o estado cristalino é infinitamente pequena, de modo que os objetos de vidro fabricados há milhares de anos não são, no entanto, mais cristalinos do que os atuais (Anderson et al, 1990).

Vidros não fornecem um padrão regular de difração de R-X. Geralmente exibem uma larga banda centrada numa faixa em que os picos fortes seriam vistos no padrão de difração do correspondente cristal (Kingery et al, 1976), figura 13.

Figura 13 - Padrão de difração da cristobalita e da sílica vítrea.

* Presenças de agentes catalisadores, principalmente íons alcalinos, que promovem a formação da tridimita (Grimshaw, 1971).

De todas as formas polimórficas da sílica, a sílica vítrea tem o menor coeficiente de expansão térmica linear, em torno de $0,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre 20-1000 $^{\circ}\text{C}$, e é por isso que ela resiste bem as variações bruscas de temperatura sem trincar, ideal para fabricação de frascos e vidrarias para laboratório.

O mais importante aspecto da estrutura do vidro é que ele tem rede bastante aberta e pode facilmente acomodar átomos de diferentes espécies, tais como Na, K, Ca, B, Pb.

A adição de átomos de sódio na rede da sílica faz com que as ligações Si - O sejam rompidas para garantir a neutralidade de cargas, figura 14. Essa quebra na continuidade da estrutura, causada pela introdução de sódio nos interstícios do arranjo atômico, produz significativa mudança nas propriedades do vidro. Por exemplo, em altas temperaturas a viscosidade de um vidro sílica-soda é muito menor do que de uma sílica pura, é por isso que ele é mais fácil de ser conformado

Figura 14 - Representação esquemática da estrutura do vidro de silicato de sódio.

durante a fabricação de peças de vidro. Vidros comuns de janelas, copos e frascos contém em média 15 %, em peso, de Na_2O , entre outros aditivos (Grimshaw, 1971; Kingery et al, 1976; Anderson et al, 1990).

2 - CASCA DE ARROZ

2.1 - INTRODUÇÃO

O arroz constitui mais de 50 % da dieta alimentar de aproximadamente 1,6 bilhões de pessoas no mundo e ocupa para o seu plantio em torno de 11 % (145 milhões de hectares) da terra cultivável (James & Rao, 1986). Aproximadamente 1/5 do peso do arroz em casca seco é constituído pela casca. Em 1993 o Brasil produziu mais de dez milhões de toneladas de grão de arroz (IBGE, 1994), só o estado de Rio Grande do Sul produziu a metade dessa quantidade. Só de casca de arroz, naquele ano, foi produzido, aproximadamente, dois milhões de toneladas. O depósito cumulativo da enorme quantidade de casca é bastante preocupante por causa do risco de poluição e pelo problema de sua remoção (Borthakur et al 1980).

A casca de arroz praticamente não tem valor nutritivo devido a presença de grande quantidade de SiO_2 e fibra, não servindo, portanto, como alimento para o homem ou animais. Também não é muito útil como fonte de energia calorífica devido ao seu baixo calor de combustão (Govinda Rao, 1980).

A casca de arroz é composta basicamente de quatro camadas estruturais:

1) a epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas; 2) esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada; 3) célula parênquima esponjosa; 4) epiderme interna (Houston, 1972). Ver figura 15.

Figura 15 - Secção longitudinal da casca de arroz mostrando: (1) epiderme externa, (2) fibra esclerênquima, (3) célula parênquima e (4) epiderme interna.

Sharma et al (1984) e Nakata et al (1989) fizeram um mapeamento da distribuição da sílica na casca de arroz e concluíram que a SiO_2 está mais concentrada, principalmente, na epiderme externa.

A casca de arroz é constituída basicamente de celulose, 38 %, lignina, 22 % e resíduo inorgânico, 20 %. O resíduo inorgânico contém, em média, 95 % em peso de sílica, na forma amorfa hidratada, dependendo da espécie e local do plantio (Houston, 1972; Govinda Rao, 1980).

A composição química do resíduo da casca de arroz analisada por vários pesquisadores (Houston, 1972; Govinda Rao, 1980; Hunt et al, 1984; James & Rao, 1986; Nakata et al, 1989; Real et al, 1996), de diversas origens, é muito similar, aparecendo o íon K^+ como a principal impureza metálica.

2.2 - *ALGUNS USOS DA CASCA DE ARROZ*

O uso ou destino da casca de arroz tem gerado certas dificuldades por causa da sua natureza abrasiva, baixo valor nutritivo, difícil degradabilidade, grande volume e alto teor residual (Huston, 1972)

Um grande número de trabalhos foram publicados sobre a utilização da casca de arroz. Houston (1972) e Govinda Rao (1980) fizeram uma catalogação completa sobre a utilização da casca de arroz. Devido a um número muito grande de aplicações os leitores interessados em aprofundar-se nesse assunto devem procurar o trabalho desses dois autores. Abaixo estão relacionados alguns dos usos mais comuns da casca de arroz.

a) como fonte de energia: o uso mais frequente da casca de arroz, no Brasil, é como fonte de calor, uma prática muito comum nas indústrias cerâmicas tradicionais. A casca de arroz não é uma boa fonte de calor devido ao baixo calor de combustão, 2900-3400 Kcal/Kg (Govinda Rao, 1980).

b) na agricultura: frequentemente a casca de arroz é usada como fertilizante. Apesar da baixa fertilidade Le Hallem¹⁾ apud Govinda Rao (1980) discutiu o valor fertilizante em termos de K_2O , P_2O_5 , CaO e nitrogênio orgânico presente na casca.

c) como matéria-prima para fabricação de refratário: talvez um dos usos de maior potencialidade da casca de arroz é na fabricação de refratários. A baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão, baixa densidade e alta porosidade faz do

¹⁾ Le Hallem, J P (1930). *Chem. Abst.*, 24, 2824.

resíduo da casca uma excelente matéria prima para manufatura de materiais refratários (Bartha & Huppertz, 1974)

d) na construção civil: vários trabalhos foram publicados sobre o uso da casca de arroz com argila para fabricação de telhas e tijolos com boa isolamento de calor e concreto de baixo peso. A casca de arroz com certa dosagem de fonte precursora de cálcio pode ser utilizada na fabricação de cimento, que pode substituir o cimento convencional em muitos casos (Mehta, P. K., 1992; Delvasto, S. & Gutierrez, R., 1993).

Além dos usos mais comuns citados acima, a casca de arroz calcinada em atmosfera inerte pode ser usada na fabricação de fibras de SiC e SiN (Mansour & Hanna, 1979; Sharma & Williams, 1984). Amick (1982) e Hunt et al (1982) após passar a casca de arroz pelo processo de purificação conseguiram a sílica de alto grau de pureza que pode ser usada na fabricação de fotocélula de baixo custo.

2.3 - ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE A SiO_2 DA CASCA DE ARROZ

Atualmente o estudo da sílica presente na casca de arroz tem despertado grande interesse devido a sua alta reatividade (Borthakur et al, 1980; Real et al, 1996).

James & Rao (1985) determinaram que a menor temperatura de calcinação para obter o resíduo branco, livre de matéria orgânica, é de 400 °C por 12 h. O crescimento de grão começa a acontecer na temperatura entre 800-900 °C.

Pela análise térmica diferencial Nakata et al (1989) observaram um pico exotérmico entre 981-991 °C correspondente a cristalização da sílica amorfa do resíduo da casca em cristobalita.

O difratograma de R-X da amostra de casca de arroz calcinada a 900 °C revelou a presença de cristobalita α com pequeno traço de tridimita (James & Rao, 1986; Nakata et al, 1989).

A área específica da casca de arroz calcinada a 400 °C por 12 h foi de 150 m²/g, 5 m²/g à 800 °C e 0,4-0,8 m²/g acima de 900 °C (James & Rao, 1986; Nakata et al, 1989). A lavagem da casca de arroz com uma solução de ácido mostrou-se muito eficiente na purificação da SiO₂ (Amick, 1982; Hunt et al, 1984; Misha, 1985). Real et al (1996) conseguiram SiO₂ com 99 % de pureza lavando a casca de arroz antes de calcinar com uma solução de HCl em ebulição. Esses autores conseguiram obter sílica com área específica de 260 m²/g a partir da casca de arroz purificada e calcinada em seguida à 600 °C. Segundo esses autores o baixo valor da área específica (< 1 m²/g) obtida pela calcinação direta da casca é devido a presença de impurezas como K⁺, pois esses íons podem se alojar nas cavidades da estrutura de SiO₂. Nakata et al (1989) já tinham observado que a presença do íon K⁺ na casca de arroz faz acelerar a fusão das partículas e a cristalização de SiO₂ amorfa para cristobalita.

3 - ESTABILIZAÇÃO QUÍMICA DA CRISTOBALITA β

3.1 - INTRODUÇÃO

É bem conhecido que a fase β é a estrutura de alta temperatura da cristobalita e que sofre a transição $\beta \rightarrow \alpha$ na temperatura que pode variar entre 170 °C e 270 °C, dependendo das condições de cristalização (Roy & Roy, 1964). Porém, é possível estabilizar a fase de alta temperatura à temperatura ambiente mediante a um processo de dopagem estrutural, por exemplo. Igualmente, pode se estabilizar a zircônia. A zircônia estabilizada é usada para desenvolver materiais cerâmicos de alta tenacidade, ao passo que a cristobalita não serve para esse fim. Devido a grande importância da zircônia estabilizada, a estabilização da zircônia está discutida no apêndice deste trabalho bem como a diferença fundamental apresentada entre a cristobalita e a zircônia estabilizadas, durante as suas transições de fases.

3.2 - REVISÃO HISTÓRICA

Cristobalita β estabilizada foi encontrada nos produtos de devitrificação de vidros homogeneizados (MacDowell, 1969; MacDowell & Beal, 1969; Li, 1977; Jean & Gupta, 1993). A cristobalita β foi também sintetizada a partir de fonte precursora de sílica e zeólita pela adição de Al^{3+} e Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} ou Cu^{2+} usando a

rota de sol-gel (Perrotta et al, 1989; Perrotta, 1989; Sun, 1989; Saltzberg et al, 1992; Thomas et al, 1994). A condição de desidratação do gel é decisiva na formação de um material cristalino de fase simples. A desidratação do gel em temperatura muito elevada, geralmente, resulta na não mistura dos componentes, comprometendo a estabilização estrutural (Thomas et al, 1994).

Flörke (1957) postulou que amostras de cristobalita contendo falhas de empacotamento do tipo tridimita não mostravam os picos de DRX em 2,49, 2,84 e 3,14 °A característica da estrutura de cristobalita α . Thomas et al (1994) conseguiram estabilizar a fase β introduzindo um par de elementos do grupo III-V na rede da cristobalita. Essa estabilização ocorre pela falha de empacotamento dentro da estrutura de cristobalita β ocasionada pela inclusão ocasional da estrutura tipo tridimita dopada com AlPO_4 .

Em publicação recente Alcalá et al (1996) apresentaram um novo método - "Molhamento Incipiente" - para a síntese de cristobalita β estabilizada quimicamente (CEQ), termo usado primeiramente por Saltzberg (1992). Nesse método, o pó não pode ficar recoberto totalmente por uma camada de água, ou seja, a amostra não pode ser molhada completamente. A vantagem desse método é que permite uma distribuição homogênea de CaO e Al_2O_3 com SiO_2 usando pequeno volume líquido, em contraste com a rota sol-gel.

Thomas et al (1994) usando a fórmula $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ca}_{x/2}\text{O}_2$ concluiu que a composição $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2$, correspondente a $x=0,06$, leva a melhor estabilização da cristobalita β . Saltzberg et al (1992) colocando excesso de alumínio na amostra já haviam conseguido a estabilização total da cristobalita β , livre da fase amorfa. Esses

autores propuseram uma fórmula geral, $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_{x+y}\text{Ca}_{x/2}\text{O}_{2+1,5y}$, onde a otimização é atingida quando $x = y = 0,05$, correspondente a composição $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{SiO}_2$.

Saltzberg et al (1992) mostraram que não é possível obter a estabilização da fase β da cristobalita a partir da reação no estado sólido da mistura de CaO , Al_2O_3 e SiO_2 na proporção correta. Ainda esses mesmos autores consideram que a secagem da amostra num atomizador é o melhor método para conseguir a melhor distribuição homogênea de CaO e Al_2O_3 através da amostra.

3.3 - MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO

O mecanismo de estabilização da cristobalita β é um assunto bastante polêmico. Vários autores (Perrotta et al, 1989; Perrotta, 1989; Saltzberg et al, 1992; Thomas et al, 1994) propuseram que a estabilização é conseguida pelo “recheio” intersticial, conceito usado por Buerger (1954), que acontece pela acomodação dos cátions mono ou divalentes nas cavidades da estrutura da cristobalita. As cargas desses cátions são compensadas pela substituição do Si^{4+} por Al^{3+} na rede. A coordenação tetraedral do alumínio foi confirmada pela análise do espectro de RMN RAM ^{27}Al (Perrotta et al, 1989; Saltzberg et al, 1992; Thomas et al, 1994). Outros autores (MacDowell, 1969; MacDowell & Beal, 1969; Li, 1977) afirmam que a estabilização ocorre quando a cristalização da cristobalita é feita dentro da matriz vítrea que contém partículas cristalinas. Finalmente, outros autores (Kosten & Arnold, 1980; Thomas et al, 1994;) explicam que a estabilização pode vir a ocorrer

pela introdução de defeitos ou falhas de empacotamento dentro da estrutura da cristobalita.

Para melhor entender o mecanismo de estabilização estrutural da cristobalita β a figura 16 ilustra os dois tipos de estabilização, estrutura recheada e falha de empacotamento, sugeridas por Thomas et al (1994).

Figura 16 - Ilustração da CEQ ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ por: a) estrutura recheada onde o cátion grande aloja nas cavidades intersticiais (círculo grande aberto) e b) falha de empacotamento causada pela introdução ocasional da estrutura tipo tridimita- AlPO_4 (faixa clara) na estrutura de cristobalita β . (Adaptado do artigo de Thomas et al, 1994)

3.4 - EFEITO DOS DOPANTES

A fim de verificar se outros íons trivalentes, além do Al^{3+} , poderiam substituir o Si^{4+} na rede cristalina Saltzberg et al (1992) combinaram CaO com diferentes óxidos trivalentes na amostra. Devido a combinação desses dopantes resultarem numa mistura de cristobalita α com as outras fases indesejáveis, sem sinal

de cristobalita β , concluíram que apenas o íon Al^{3+} poderia substituir o silício da rede. Para verificar se outros íons, além do Ca^{2+} , poderiam preencher os interstícios da estrutura da cristobalita esses autores combinaram Al_2O_3 com uma variedade de óxidos mono, di ou trivalentes na amostra. Devido a uma significativa estabilização ocorrer nos sistemas Na/Al e Sr/Al, além do Ca/Al, sugeriram que a estabilização por recheio intersticial só ocorre quando os íons dopantes possuírem o raio iônico próximo ao do Ca^{2+} (1,00 °Å). Mais tarde, Thomas et al (1994) num estudo mais detalhado e abrangente confirmaram que apenas Na, Ca, Cu e Sr conseguem estabilizar a cristobalita β , quando determinado pela DRX, num processo de recheamento estrutural. Segundo acreditam esses autores apenas considerar o tamanho do raio iônico dos cátions estabilizadores não é suficiente para explicar todos os casos de estabilização da cristobalita.

3.5 - ALGUNS USOS DA CRISTOBALITA β

O grande interesse em estudar a cristobalita β reside no fato dela ter baixo coeficiente de expansão térmica, ausência de transição de fase até a temperatura ambiente, alto ponto de fusão, baixa condutividade térmica.

A CEQ é usada, normalmente, como matéria prima para manufatura de refratários, podendo substituir tijolos de sílica convencionais nos fornos e fornalhas de alta temperatura (Li, 1977; Perrotta, 1989). A grande vantagem do uso do tijolo de CEQ em relação ao tijolo de sílica convencional é a sua maior estabilidade

termomecânica, conferida pela ausência de transição de fase. O trincamento é gerado pela variação do volume durante a transição de fase $\beta \rightarrow \alpha$ da cristobalita β não estabilizada, formada durante longo período de aquecimento em alta temperatura.

Devido a alta estabilidade dimensional da CEQ pode-se usar como matéria prima na manufatura de fundição de precisão, como, por exemplo, na prótese dentária.

Hu & Saltzberg (1992) patentearam a idéia de usar a CEQ na fabricação de substrato eletrônico. Segundo esses autores a CEQ tem constante dielétrica menor do que os substratos atualmente usados, permitindo, portanto, um melhor desempenho funcional (maior velocidade de propagação do sinal e redução no consumo de energia).

3.6 - ALGUNS RESULTADOS OBTIDOS NA LITERATURA

Usaremos a seguinte legenda para todas as abreviações que seguem abaixo: CEQ = Cristobalita β estabilizada quimicamente; Am = Amorfa; Q = Quartzo; Tr = Tridimita; C- α = Cristobalita α .

a) A tabela III mostra os resultados dos possíveis íons trivalentes que poderiam substituir o silício na estrutura tetraedral com Ca^{2+} como cátion de recheio.

Tabela III. Fases formados após calcinar por 24 h.

Composição	Fases presentes	
	1000 °C	1100 °C
CaO:Al ₂ O ₃ :38SiO ₂	CEQ, (Am)	CEQ
CaO:B ₂ O ₃ :38SiO ₂	C-α, Q	C-α, Q
CaO:La ₂ O ₃ :38SiO ₂	C-α, Ca ₃ La ₆ Si ₆ O ₂₄ , Am	C-α, Ca ₃ La ₆ Si ₆ O ₂₄
CaO:Y ₂ O ₃ :38SiO ₂	C-α, Am, (Q)	C-α, Q, Ca ₄ Y ₆ Si ₆ O ₂₅
CaO:Ga ₂ O ₃ :38SiO ₂	C-α, Q	C-α, Q

Fonte: Saltzberg et al, 1992.

b) A tabela IV mostra os diferentes íons mono e divalentes que são capazes de se acomodarem nas cavidades intersticiais da cristobalita β, com Al³⁺ como substituto do Si⁴⁺ da rede.

Tabela IV. Fases formadas a partir da síntese de gel

Composição	Temp. de calcinação (°C)	Fases presentes
NaO:Al ₂ O ₃ :13,9SiO ₂	1200	CEQ, Am
	1300	Am, CEQ
CaO:Al ₂ O ₃ :30SiO ₂	1000	CEQ
CuO:Al ₂ O ₃ :30SiO ₂	1000	CEQ
SrO:Al ₂ O ₃ :30SiO ₂	1000	CEQ, tipo feldspato
BaO:Al ₂ O ₃ :30SiO ₂	1000	C-α, não identificado
K ₂ O:Al ₂ O ₃ :13,9SiO ₂	1000-1300	Am
Li ₂ O:Al ₂ O ₃ :13,9SiO ₂	950	C-α, Q recheado
MgO:Al ₂ O ₃ :9SiO ₂	1000	CEQ, Q recheado, Am
MgO:Al ₂ O ₃ :13,9SiO ₂	1000	CEQ, Q recheado, Am, Tr
	1100	C-α
ZnO:Al ₂ O ₃ :30SiO ₂	1100	Q, C-α
NiO:Al ₂ O ₃ :30SiO ₂	1200	C-α
CoO:Al ₂ O ₃ :30SiO ₂	1100	C-α, Q
PbO:Al ₂ O ₃ :30SiO ₂	1000	C-α, Pb ₂ Al ₂ O ₅

Fonte: Thomas et al, 1994.

c) A figura 17 mostra o difratograma de R-X de C-α e CEQ obtidos pelo método “Molhamento Incipiente” da amostra de sílica amorfa na composição CaO:Al₂O₃:26,5SiO₂.

Figura 17 - Padrão de DRX de (a) C- α obtida pela calcinação do $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:26,5\text{SiO}_2$ a 1400°C por 1 h e (b) CEQ obtida pela calcinação do $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:26,5\text{SiO}_2$ a 1000°C por 32 h. Fonte: Alcalá et al (1996).

d) A figura 18 mostra a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ fornecida pelo calorímetro diferencial de varredura.

Figura 18 - Resultado de calorimetria diferencial de varredura de (A) C- α , (B) CEQ-mulita e (c) mistura de 50 % de C- α e 50 % de CEQ-mulita. Fonte: Perrotta et al (1989).

e) Na tabela V estão listadas a temperatura e o calor de transição de fase da cristobalita.

Tabela V. Calor e temperatura de transição da fase $\alpha \rightarrow \beta$ da cristobalita.

Amostra	Referência	T de pico (°C)	ΔH_t (J/g)
Cristobalita α (1380 °C)	Perrotta et al (1989)	249,4	16,2
Cristobalita α (1100 °C)	Alcalá et al (1996)	225,4	19,3
Cristobalita α (1400 °C)	Alcalá et al (1996)	249,6	18,4
CaO:Al ₂ O ₃ :38SiO ₂ (1000 °C)	Alcalá et al (1996)	188,2	7,4

Fonte: Alcalá et al, 1996.

f) Figura 19 mostra o comportamento da expansão térmica.

Figura 19 - Dilatometria da cristobalita α , CEQ-mulita e alumínio padrão. Fonte: Perrotta et al (1989).

g) A tabela VI apresenta os coeficientes de expansão térmica da cristobalita α e da CEQ.

Tabela VI. Coeficientes de expansão térmica da cristobalita.

Fase	Coeficiente de expansão médio ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Cristobalita α (através do silicalite + 2,2 % de Na_2O)	$\alpha = 31,7 \times 10^{-6}$ (T_{am} a 220°C)
CEQ (através do gel $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:13,9\text{SiO}_2$, 1000°C)	$\alpha = 14,1 \times 10^{-6}$ (T_{am} a 180°C)
	$\alpha = 7,9 \times 10^{-6}$ (180°C a 800°C)
CEQ (através do gel $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2$, 1000°C)	$\alpha = 15,5 \times 10^{-6}$ (T_{am} a 180°C)
	$\alpha = 5,7 \times 10^{-6}$ (180°C a 800°C)

T_{am} = temperatura ambiente. Fonte: Perrotta et al, 1989.

PARTE II

CONVERSÃO DA SÍLICA DA CASCA DE ARROZ EM CRISTOBALITA

1 - MATÉRIA PRIMA

1.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE ARROZ

A sílica presente na casca de arroz, usada neste trabalho, está na forma amorfa conforme mostra o difratograma de R-X da figura 22A e diagnosticado por Lanning (1963) pela primeira vez. Essa amostra contém 96,25 % de SiO_2 e 3,41 % de impurezas de óxidos metálicos (tabela VII). O teor de sílica contido nessa amostra é relativamente alto em relação a média encontrada na literatura, que é de 87-97 %. O potássio aparece em maior percentual dentre as impurezas, porém em quantidade bem menor do que aquele reportado por Real et al (1996) para casca de arroz de região da Espanha. Também essa tabela apresenta a composição química do resíduo da casca de arroz queimada e lixiviada (CAQL).

Tabela VII. Composição química do resíduo da casca de arroz sem lavar e lavada.

	SiO_2	K_2O	CaO	MgO	MnO	Na_2O	Al_2O_3
CAQ	96,25	1,69	0,64	0,57	0,20	0,16	0,15
CAQL	99,22	0,54	0,00	0,00	0,00	0,02	0,09

1.2 - COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA CAQ MOÍDA

A suspensão concentrada de CAQ moída apresenta um caráter plástico, enquanto que a suspensão concentrada do resíduo branco de casca de arroz, obtido pela sua calcinação, apresenta um comportamento reológico dilatante.

O fluxo newtoniano refere-se ao comportamento reológico em que a viscosidade permanece constante com a taxa de cisalhamento aplicada. No fluxo dilatante a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. O comportamento dilatante é geralmente observado nas suspensões coloidais com alta concentração de carga sólida e grande força repulsiva interparticular (Sacks, 1995). O mecanismo de dilatância está associado com o empacotamento fechado, mas móvel, de partículas no meio líquido. Um aumento gradual na tensão de cisalhamento causa uma restauração gradual de uma “estrutura” mais aberta, figura 20 (Barnes et al, 1989).

Figura 20 - Modelo do mecanismo de dilatância

Para apresentar a dilatância, a quantidade de água presente tem que ser suficiente o bastante para preencher os vazios entre as partículas quando o sistema

estiver no seu volume mínimo. Qualquer distúrbio no sistema, como o cisalhamento, pode produzir um espaçamento maior entre as partículas que resulta num volume total maior do que o volume de água presente. Isso conduz a um estado de perda parcial de água, tornando-se “seco e duro” (Green, 1949).

A plasticidade conferida à suspensão de CAQ moída é devido a presença de carbono, em torno de 12% em peso. Provavelmente, as partículas muito finas de carbono devem estar formando uma película entre os grãos de SiO_2 , criando dessa forma uma força de adesão (força de Van Der Walls, por exemplo) entre esses grãos.

O caráter dilatante apresentado pelo resíduo branco da CAQ é devido à essa sílica possuir uma granulação fina de partículas independentes (Eirich, 1967). Segundo Daniel¹⁾ apud Eirich um dos principais fatores para que a pasta apresente o comportamento dilatante é o seu alto potencial zeta, prevenindo assim a força de atracção entre as partículas.

¹⁾ Daniel, F. K. (1940). “India Rubber World”, 101, No. 4, 33.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - MATERIAIS

2.1.a - Para obtenção da cristobalita α

A preparação do pó para a obtenção da cristobalita α foi feita pela adição de cloreto de alumínio hexahidratado P.A. e bicarbonato de sódio P.A., ambos da Synth, à fonte precursora de sílica. Usou-se como fonte precursora de sílica tanto casca de arroz queimada (CAQ) in natura como a casca de arroz queimada e lavada com ácido (CAQL).

Em todos os procedimentos foi usado a água destilada e deionizada como solvente dos sais.

2.1.b - Para estabilização da cristobalita β

A cristobalita β foi preparada pela adição de cloreto de alumínio ou nitrato de alumínio da Synth e acetato de cálcio ou nitrato de cálcio P.A. da Reagen à CAQ ou à CAQL.

A fim de procurar obter a melhor homogeneização dos elementos de dopagem com a CAQ, um dos requisitos fundamentais para a estabilização

pretendida, empregou-se outros materiais precursores de alumínio e de cálcio, tais como, estearatos de alumínio e de cálcio.

2.2 - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

2.2.1 - PRÉ-PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

2.2.1.1 - Purificação

A purificação da CAQ foi realizada lixiviando-a com uma solução de ácido clorídrico P.A. da Synth diluído em água na proporção de 1:2. Esse processo tem a finalidade de reduzir o nível de impurezas, especialmente as alcalinas e alcalina terrosas (Amick, 1982; Hunt et al, 1984), presentes na casca de arroz. A CAQ foi embebida na solução ácida e deixada em repouso por 24 h e, em seguida, por lavagem com água, reduziu-se o nível de acidez para $\text{pH} = 6,0$. A secagem da CAQL foi realizada numa estufa à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2.1.2 - Moagem

A CAQ foi moída juntamente com as substâncias estabilizantes adequadas num moinho de bolas por 24 horas em meio ácido ($\text{pH} \approx 3,5$). A moagem foi feita num frasco de polietileno de 250 ml com bolas de zircônia de dois tamanhos diferentes, uma de 5 mm e a outra de 10 mm de diâmetro, em partes iguais e na

proporção de 10:1 e usando um moinho de bolas construído na oficina mecânica do IFSC-USP. A razão CAQ/água foi de 1:3, controlando-se o pH durante a moagem para melhor dispersão das partículas de CAQ.

2.2.2 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

A distribuição homogênea de CaO e Al_2O_3 através da amostra é a condição necessária para a obtenção de uma fase única da cristobalita. Vários métodos foram empregados a fim de impedir a segregação dos sais na mistura, proporcionando dessa forma a máxima homogeneização. Os que proporcionaram melhores resultados estão descritos abaixo.

2.2.2.1 - Atomização

A atomização consiste na formação de agregados de alta relação superfície/massa. O princípio de funcionamento do atomizador baseia-se nas seguintes etapas: pulverização da suspensão/solução dentro do atomizador, contato ar- gotícula pulverizada, secagem da gotícula e separação do produto seco (Master, 1985). As condições de operação do atomizador são otimizadas de acordo com as propriedades físicas e químicas da suspensão/solução.

A figura 21 esquematiza a formação de agregados num atomizador. Uma dispersão (D) foi preparada pela moagem da CAQ com sais mineralizadores (B), ligante (A) e água (C). Antes de passar no atomizador essa dispersão foi ajustada para 15% de carga sólida. Ao passar pelo atomizador pequenas gotas (E) dessa suspensão

são formadas. Enquanto a água da gota se evapora um agregado esférico e poroso é formado (F).

Figura 21 - Representação esquemática da formação de partículas no atomizador.

A atomização foi feita num mini atomizador-Büchi 190 do Departamento de Física da UFSCar. As condições de operação do atomizador foram: temperatura de entrada = 230 °C; temperatura de saída = 130 °C; fluxo de entrada do material = 150 ml/h.

2.2.2.2 - Usando polímeros

***Carboxi-Metil-Celulose (CMC) e Polivinil-Álcool (PVAL) ⇒** Esses polímeros são usados no processamento cerâmico devido as suas capacidades de aglutinação (ligante). Como esses polímeros retêm água nos seus sítios ativos investigamos a possibilidade de que os sais ficassem também retidos juntos as “estruturas de água armadas”.

Uma solução concentrada (10% em peso) desses polímeros foi preparada inicialmente. Igualmente, foi preparada uma dispersão concentrada (30% em peso) de CAQ moída. Essa dispersão foi submetida ao ultra-som por 10 minutos para desagregação de grãos e, em seguida, foi adicionada a solução preparada de CMC ou PVAL numa proporção 1:1 e misturada com uma espátula até a completa homogeneização. A massa viscosa assim obtida foi colocada diretamente no forno. O forno foi programado para uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

***Esteratos de Al e de Ca** $\Rightarrow$ Nesse composto o íon Al^{3+} está ligado a três moléculas de cadeia longa (ácido esteárico com 18 carbonos), enquanto o íon Ca^{2+} está ligado a duas moléculas. Acreditamos que a ligação do Al e do Ca a essas moléculas impeçam a segregação desses íons durante a secagem.

O estearato de alumínio e o estearato de cálcio foram dissolvidos, nas devidas proporções, em querosene sob aquecimento. Após a dissolução completa dos estearatos nesse solvente foi adicionado a CAQ moída. Essa mistura, em constante agitação, continuou aquecida até a evaporação completa do solvente. Em seguida, essa massa pastosa e escura foi levada ao forno para sua calcinação.

2.2.2.3 - Molhamento incipiente

Essa técnica foi desenvolvida recentemente por Alcalá et. al (1996). Como esses autores não explicitaram essa técnica, acredita-se que o molhamento incipiente significa a quantidade máxima de água que um pó possa absorver sem que haja a formação de uma película contínua de água sobre as partículas.

Para empregar essa técnica foi preparada uma solução de sais de alumínio e de cálcio e gotejada lentamente à CAQ ou à CAQL moída, em constante agitação num agitador magnético, até atingir o limite de molhamento. O limite de molhamento para CAQ moída foi determinado como sendo a quantidade máxima de água absorvida pelo pó quando o mesmo começa a perder a sua fluidez no agitador magnético.

2.2.3 - CALCINAÇÃO

O pó preparado foi colocado num forno de rampa programável, EDG 7000-EDGCON 5P, e calcinado numa taxa de aquecimento constante de 10 °C/min. As temperaturas de calcinação foram de 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C por um período de 24 h.

2.2.4 - SINTERIZAÇÃO

As barrinhas para análise dilatométrica foram preparadas nas dimensões de 35 mm de comprimento por 6,0 mm de largura e de altura, numa prensa uniaxial, a partir do pó preto de CAQ moída preparado com elementos estabilizadores. A prensagem se deu à aproximadamente 2000 Kgf/cm². Essas barrinhas foram sinterizadas à 1000 °C por 24 h.

2.3 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

2.3.1 - ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE R-X

A identificação das fases e o grau de cristalização do material estudado foi realizado através da técnica de difração de R-X de pó. Para isso, o material calcinado foi triturado num almofariz e passado em peneira # 100 mesh. Esse ensaio foi realizado no CCDM-UFSCar usando um difratômetro SIEMENS-D5000 (Kristalloflex), operando com taxa de varredura de 2 °/min com radiação K_{α} do cobre e com ângulo de varredura (2θ) entre 15 e 50°.

2.3.2 - ANÁLISES TÉRMICAS

Qualquer material que sofre uma reação físico-química ou transformação estrutural durante um processo térmico, libera (reação exotérmica) ou absorve (reação endotérmica) energia. A técnica de calorimetria diferencial de varredura (CDV) baseia-se em medir a variação de entalpia (ΔH) através da variação de temperatura (ΔT) nas proximidades do material, durante a transformação de fase, em relação a temperatura de referência padrão. A temperatura em que ocorre a transição é caracterizada, bem como o tipo de reação (endo ou exotérmica), analisando-se a curva ΔH vs ΔT . Para realização desse ensaio utilizou-se um CDV NETZSCH DSC 200 do CCDM-UFSCar. Esse aparelho operou com taxa de aquecimento de 10 °C/min., varrendo de 80 °C à 350 °C.

A variação do comprimento e do volume associado com a variação de temperatura são importantes para muitas aplicações. Em geral, a dilatação térmica é proporcional a variação de temperatura, dentro de certo limite de temperatura. Quando ocorre a transição de fase tem-se uma descontinuidade na expansão térmica. Deste modo, o ensaio de dilatometria ajuda na identificação da transição de fase. O comportamento termomecânico da cristobalita α foi caracterizado num dilatômetro NETZSCH DILATOMETER 402 E do CCDM-UFSCar. Esse equipamento operou numa taxa de aquecimento de 10 °C/min entre a temperatura ambiente e 1200 °C. Usou-se barrinhas 25-30 mm de comprimento para esse ensaio.

2.3.3 - ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

A distribuição de tamanho e o diâmetro médio de partículas foram obtidos em um sistema que usa o princípio de sedimentação. A velocidade com que uma partícula sedimenta pode ser determinado pela lei de Stokes. Para realizar a análise granulométrica das partículas de sílica da CAQ moída foi necessário, primeiramente, calciná-la à 500 °C/12 h a fim de eliminar o carbono, sem que haja o crescimento dos grãos. Esse procedimento é necessário porque o sedígrafo analisa "corretamente" apenas sistemas monofásicos. Utilizou-se um sedígrafo HORIBA CAPA 700 do DEMa da UFSCar para a realização desse ensaio. A comparação do diâmetro médio das partículas foi feita entre CAQ moídas por 12, 24 e 120 h. Todas as amostras foram defloculadas com poliacrilato de amônio e dispersadas por 10 minutos no ultrassom.

2.3.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para análise do tamanho, forma e estado de aglomeração das partículas do pó calcinado utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Também essa técnica foi usada para análise microestrutural da casca de arroz queimada. O equipamento utilizado foi o microscópio Zeiss, modelo DSM-940 do IFSC-USP.

2.3.5 - ANÁLISE DE ÁREA ESPECÍFICA POR ADSORÇÃO FÍSICA

A área específica da CAQ moída por 24 h, antes da sua calcinação, foi determinada usando a técnica de adsorção física (BET) no equipamento modelo Accsorb 2100E - Micromeritics Instrument corp., Narcros, do grupo de Materiais do IFSC-USP.

2.3.6 - ANÁLISE DE POROS POR POROSÍMETRO DE MERCÚRIO

O ensaio de porosidade do pó prensado e sinterizado foi realizado usando a técnica de intrusão e extrusão de Hg nos poros por um porosímetro de mercúrio do CCDM-UFSCar, o Porosizer modelo 9220 V2.04.

3 - RESULTADOS

3.1 - DIFRATOGRAMA DE R-X

A tabela VIII apresenta as fases obtidas a partir dos resultados de difratogramas de R-X dos pós calcinados em diferentes temperaturas e tempos.

Tabela VIII. Resultados da difratograma de R-X.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	MATERIAL DE PARTIDA	TEMP (°C)	TEM (h)	FASES PRESENTES
01) $\text{CaO:2,0Al}_2\text{O}_3:38\text{SiO}_2$	CAQL + N. de Al + N. de Ca	1000	24	C- β , (A)
02) $\text{CaO:2,0Al}_2\text{O}_3:38\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Ac. de Ca	1000	24	C- β , (C- α), (A)
03) $\text{CaO:1,5Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Ac. de Ca	1000	24	am, (C- α)
04) $\text{CaO:2,5Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Ac. de Ca	1000	24	am
05) $\text{Na}_2\text{O:Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Bic. de Na	1000	24	C- α
06) $\text{Na}_2\text{O:2,5Al}_2\text{O}_3:164\text{SO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Bic. de Na	1000	24	C- α
07) $\text{CaO:2,0Al}_2\text{O}_3:38\text{SiO}_2$	CAQL + N. de Al + N. de Ca	1100	24	C- β , (A), (C- α)
08) $\text{CaO:2,0Al}_2\text{O}_3:38\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Ac. de Ca	1100	24	C- α
09) $\text{CaO:1,5Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Ac. de Ca	1100	24	C- α
10) $\text{CaO:2,5Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Ac. de Ca	1100	24	C- α
11) $\text{Na}_2\text{O:Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Bic. de Na	1100	24	C- α
12) $\text{Na}_2\text{O:2,5Al}_2\text{O}_3:164\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Bic. de Na	1100	24	C- α
13) $\text{CaO:2,0Al}_2\text{O}_3:38\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Ac. de Ca	1200	24	C- α , (A)
14) $\text{CaO:1,5Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Ac. de Ca	1200	24	C- α
15) $\text{CaO:1,5Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Ac. de Ca	1200	24	C- α
16) $\text{CaO:2,5Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Ac. de Ca	1200	24	C- α
17) $\text{Na}_2\text{O:Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Bic. de Na	1200	24	C- α , (A)
18) $\text{Na}_2\text{O:2,5Al}_2\text{O}_3:164\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Bic. de Na	1200	24	C- α , (A), (T)
19) $\text{Na}_2\text{O:Al}_2\text{O}_3:40\text{SiO}_2$	CAQ + Cl. de Al + Bic. de Na	1200	12	C- α
20) $\text{CaO:2,0Al}_2\text{O}_3:38\text{SiO}_2$	CAQL + N. de Al + N. de Ca	1300	10	C- α

Legenda: Cl. = cloreto; Ac. = acetato; N. = nitrato; Bic. = bicarbonato; A = anortita; C- α = cristobalita α ; C- β = cristobalita β ; T = tridimita; am = amorfa.

As fases presentes na tabela acima estão apresentadas na ordem decrescente da esquerda para a direita. As fases que aparecem entre parênteses estão presentes numa proporção muito baixa.

As figuras de 22 e 23 apresentam os difratogramas de R-X de várias amostras.

Figura 22 - Difratograma de R-X da matéria prima: (A) não calcinada e (B) calcinada à 1200 °C.

Figura 23 - Difratograma de R-X do pó preparado: A) cristobalita α obtida a partir CAQ calcinada à 1000 °C, B) cristobalita β com traço de anortita obtida a partir da CAQL calcinada à 1000 °C, C) cristobalita β com traços de cristobalita α e anortita obtida a partir da CAQ calcinada à 1000 °C e D) resultado idêntico ao gráfico C obtida a partir CAQL calcinada à 1100 °C. A composição usada na amostra A foi $\text{Na}_2\text{O}:2,5\text{Al}_2\text{O}_3:164\text{SiO}_2$ enquanto $\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:38\text{SiO}_2$ foi usada nas amostras B, C e D.

3.2 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (CDV)

A presença de transição de fase da cristobalita α está mostrada na figura 24 enquanto a figura 25 mostra a CDV da cristobalita já estabilizada.

Figura 24 - CDV da cristobalita α

Figura 25 - CDV da cristobalita estabilizada

3.3 - DILATOMETRIA

O comportamento termomecânico das cristobalitas não estabilizada e estabilizada estão mostradas nas figuras 26 e 27 respectivamente.

Figura 26 - Dilatometria da cristobalita α

Figura 27 - Dilatometria da cristobalita estabilizada

3.4 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E A ÁREA ESPECÍFICA DE PARTÍCULAS DE CAQ MOÍDA

A área específica da CAQ, após moagem por 24 h, é de aproximadamente 88 m²/g. A alta área específica se deve a presença de porosidade nas partículas. Mesmo assim, esse pó é bastante fino comparado as matérias primas utilizadas na manufatura de refratários nas indústrias cerâmicas.

As curvas de distribuição granulométrica de partículas da CAQ moída estão mostradas na figura 28. Os gráficos (a), (b) e (c) são correspondentes a 12, 24 e 120 h de moagem, respectivamente. A tabela IX apresenta o diâmetro médio das partículas.

Tabela IX - Tempo de moagem e tamanho de partículas de CAQ moída.

Tempo de moagem (h)	12	24	120
Tamanho médio das partículas (μm)	1,13	0,92	0,73

Figuras 28 - Distribuição granulométrica da CAQ moída por: (a) 12 h, (b) 24 h e (c) 120 h.

3.5 - TAMANHO, FORMA E ESTADO DE AGREGAÇÃO DE PARTÍCULAS

A figura 29 apresenta a micrografia tirada por MEV da CAQ, usada como matéria prima para obtenção da cristobalita. O detalhe da ondulação da epiderme externa está claramente visível na figura (a). A forma da casca de arroz calcinada à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ é mostrada na figura (b).

Figura 29 - Micrografia da casca de arroz: (a) mostrando epiderme externa (200X) e (b) calcinada a 1000 °C (acima, 20X e abaixo, 100X).

As figuras 30 e 31 mostram as micrografias da barrinha prensada à 2000 Kgf/cm² e sinterizado à 1000 °C/24h. A figura 30 mostra a alta porosidade apresentada pelo corpo após a sinterização. A estrutura de placas interconectadas está claramente visível na figura 31.

Figura 30 - Micrografia mostrando a alta porosidade do pó prensado e sinterizado à 1000 °C/24h (1000X).

Figura 31 - Mostra a interconecção entre os grãos do pó prensado e sinterizado à 1000 °C 24h (10000X).

3.6 - POROSIMETRIA

O teste de porosidade realizado com porosímetro de mercúrio revelou que 49,46 % desse corpo é composto de microporos abertos. Esses poros apresentam diâmetros de tamanho altamente uniforme entre 0,3-0,5 μm. A densidade esquelética é de aproximadamente 1,09 g/cm³.

3.7 - CURVA DE COMPACTAÇÃO

Devido ao pó atomizado apresentar uma granulação muito fina foi realizado um levantamento da curva de compactação (figura 32). A curva de compactação permite determinar a pressão máxima que o material suporta sem que haja a sua laminação.

Figura 32 - Curva de compactação da CAQ moída.

A curva desse gráfico mostra uma tendência à linearização em pressão acima de 2000 Kgf/cm², significando que esse material começa a laminar-se na prensagem acima desse valor. Portanto a prensagem ideal do pó usado neste trabalho deve ser de, aproximadamente, 1500 a 2000 Kgf/cm².

Para pós muito finos, como o caso da sílica amorfa, a laminação ocorre mesmo numa prensagem com carga muito baixa. Essa laminação, provavelmente, é causada pelo aprisionamento dos gases dentro do pó durante a prensagem, pois os

gases dispersos entre as partículas muito finas teriam dificuldade para saírem durante a compactação.

4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 - MATÉRIA PRIMA

4.1.1 - *As fases presentes na casca de arroz*

A calcinação da CAQ acima de 1000 °C leva a formação da cristobalita α com pequeno traço de tridimita (fig. 22B). As fases presentes nessa amostra são as mesmas daquelas obtidas por Nakata et al (1989) e Real et al (1996) pela calcinação de casca de arroz. Não foi detectada a presença do quartzo nessa amostra, conforme tem sido reportado por Borthakur et al (1980). Dois picos, um em 27,5° e o outro em 37,7° que aparecem na figura 22B não foram identificados.

A cristalização da tridimita se deve a presença de cátion K^+ na casca de arroz. A influência do potássio na cristalização da sílica foi investigada recentemente por Real et al (1996). Segundo esses autores, a calcinação da casca de arroz lavada com ácido leva a formação somente de cristobalita α , conforme resultados obtidos pela cristalização de sílica amorfa pura (Ibrahim et al, 1980; Hamad & Khattab, 1981;

Hanna et al, 1984), enquanto que a cristalização da tridimita acontece pela calcinação da sílica amorfa aditivada com K_2O .

4.1.2 - Efeito do carbono sobre a cristalização da sílica

O efeito do carbono sobre o produto final de calcinação não foi notado. Mesmo porque, o carbono remanescente na CAQ começa a reagir com o oxigênio do ar à 400 °C (Nakata et al, 1989). Para certificarmos disso, foi preparada uma amostra partindo do resíduo branco da casca de arroz, previamente calcinada, e em seguida submetida as mesmas condições de cristalização. Os resultados de difratograma de R-X, em ambos os casos, foram idênticos. O efeito do carbono se dá somente na propriedade reológica das suspensões concentradas de CAQ.

4.1.3 - Distribuição granulométrica

O pó de CAQ moída é grosseiro, com diâmetros médios de partículas na ordem de 1,13, 0,92 e 0,73 μm para moagem de 12, 24 e 120 h, respectivamente, conforme mostra a tabela IX.

A curva de distribuição granulométrica da CAQ moída por 12 h (figura 28a) mostra uma faixa relativamente larga de diâmetro de partículas, indicando que esse material não foi suficientemente moído. A figura 28c mostra uma pequena dispersão, indicando que a moagem foi efetiva, isto é, os tamanhos de grãos estão muito próximos da capacidade de moagem desse moinho.

Como a CAQ é um material muito frágil, basta moê-la por 12 h para que seja atingido um tamanho médio de partículas de $\sim 1,0 \mu\text{m}$, o suficiente para mantê-las em suspensão na fase líquida. A permanência dessas partículas em suspensão é a condição necessária para secagem num atomizador. Para reduzir o tamanho médio pela metade desse valor é preciso moê-la por um tempo superior a 10 vezes, nas condições de moagem usadas neste trabalho. Vale ressaltar aqui que a eficiência de moagem está condicionada ao tipo de moinho, tamanho de bolas e tambor de moagem usado.

4.2 - PREPARAÇÃO DE MATERIAIS

A preparação dos pós a partir de precursor líquido tem demonstrado ser eficiente no aumento da dispersão homogênea dos elementos químicos, obviamente pelo fato da mistura dos íons constituintes ocorrer numa escala atômica. Essa condição é limitada na simples mistura mecânica da CAQ com os sais estabilizadores secos. Esse fato foi observado por Longhi & Hays (1979) e confirmado por Saltzberg et al (1992) quando tentaram misturar sílica pura com CaO e Al_2O_3 usando a técnica de reação no estado sólido, onde jamais foi observada a cristalização da cristobalita β .

O grande problema em trabalhar em meio líquido é a segregação dos sais durante a desidratação da suspensão de CAQ moída. Os diferentes graus de solubilidade dos sais na água faz com que, durante a secagem, diferentes partes da amostra fiquem com altas concentrações localizadas de sais, principalmente na interface cadinho-amostra onde a taxa de evaporação é maior. A técnica sol-gel

resolveria esse problema, porém a presença de carbono na CAQ torna quase impossível a formação de gel, sem falar no elevado custo de produção que inviabilizaria os resultados desta pesquisa.

Inicialmente foram usados alguns polímeros convencionais como o CMC e o PVAL. A escolha desses polímeros foi baseada na sua capacidade de formar um gel e pelo seu baixo custo. Dispersão de pós com várias concentrações desses polímeros foram testadas mas, infelizmente, a segregação dos sais continuou a existir durante a secagem. A falta de homogeneidade da distribuição dos sais na amostra resultou no aparecimento de várias fases no produto calcinado, reveladas pelo difratograma de R-X (não mostrado neste trabalho). Apesar desses polímeros possuírem vários sítios ativos na sua cadeia molecular, onde são retidas as moléculas de água, não são capazes de manterem aprisionados os íons Ca^{2+} e Al^{3+} nas estruturas armadas de água nesses sítios, ficando esses íons livres para percolarem através da sua cadeia.

Foram usados também os estearatos de cálcio e de alumínio. A escolha desses compostos foi baseada na não segregação dos íons Ca^{2+} e Al^{3+} , uma vez que esses íons estão ligados quimicamente numa estrutura molecular de cadeia longa. O uso de compostos orgânicos de cadeia longa, onde são quelados os íons estabilizadores, é inédito e bastante promissor mas, infelizmente não foi possível obter totalmente a fase β da cristobalita porque os estearatos que estavam a disposição eram de uso comercial e continham mais de 10 % de impurezas, que favoreceram a formação adicional de outras fases cristalinas indesejáveis. A pesquisa de outros compostos orgânicos de cadeias longas ligadas aos íons estabilizadores não foi

continuada devido ao excesso de fumaça escura e odores liberados pela decomposição da matéria orgânica durante a sua queima.

O uso da técnica de molhamento incipiente é vantajoso em relação as outras técnicas que usam a rota líquida porque manuseia pequeno volume de fase líquida. O limite de molhamento, isto é, a quantidade máxima de água absorvida pelo pó sem a formação contínua de película de água sobre esse pó, é de 10 a 12% em peso. Esse valor corresponde aproximadamente a formação de uma monocamada de água sobre as partículas de CAQ moída por 24 h, conforme demonstração feita abaixo. O limite de molhamento para a sílica amorfa é de 120%, segundo Alcalá et al. O alto valor do limite de molhamento da sílica amorfa deve-se a sua alta área específica.

Considerando o diâmetro médio de uma partícula de água como sendo $\sim 0,17$ nm, a área que ela ocupa é $\pi \times (0,17/2)^2 \text{ nm}^2 = 2,27 \times 10^{-20} \text{ m}^2$. Como a área específica da CAQ moída por 24 h é $\sim 88 \text{ m}^2/\text{g}$, podemos calcular quanto de água será necessário para recobrir esse pó com uma monocamada:

$$88 \text{ m}^2 / 2,27 \times 10^{-20} \text{ m}^2 = 38,77 \times 10^{20} \text{ moléculas por grama de CAQ moída.}$$

Portanto, por proporção simples obtemos

$$X = (6,98 \times 10^{22} / 6,02 \times 10^{23}) = 0,116 \text{ ou } 11,6 \% \text{ de água relativamente ao peso da CAQ.}$$

Por causa do baixo valor do limite de molhamento da CAQ moída foi preciso repetir por várias vezes o procedimento: gotejamento da solução na amostra seguida de secagem numa estufa, até colocar toda solução nessa amostra. Apesar do DRX ter revelado a formação de cristobalita β , essa técnica não foi continuada porque demandava muito tempo na preparação do pó. No entanto, o emprego dessa técnica poderá vir a ser promissor, a nível de produção industrial, se fossem feitas algumas adaptações ou rearranjos para reduzir o tempo de preparação do pó.

Entre os vários métodos de preparação de pós pesquisados neste trabalho, o que mostrou ser mais prático e eficiente foi a atomização. A atomização do pó minimiza o efeito de segregação dos sais durante a secagem, levando a melhor estabilização da cristobalita β no produto calcinado. Também a atomização é uma das melhores técnicas de preparação do pó para obter maior compactação a verde. Isso deve-se a formação de agregados de tamanho muito uniforme no atomizador (Masters, 1985).

4.3 - CRISTOBALITA α

A cristobalita α pode ser obtida pela calcinação direta da CAQ sem nenhum tratamento prévio ou adição de sais mineralizadores, conforme o difratograma da figura 22B. Esse resultado era de se esperar de acordo com os vários trabalhos publicados (James e Rao, 1986; Nakata et al, 1989; Borthakur et al, 1980; Bartha e Huppertz, 1974). Todas as amostras preparadas nas composições baseadas

nos trabalhos de Perrotta et al (1989) e de Saltzberg et al (1992) formaram cristobalita α com êxito.

A figura 23A mostra dois pequenos picos, um em $28,4^\circ$ e outro em $31,5^\circ$ correspondente as reflexões interplanares de espaçamento $3,14 \text{ \AA}$ e $2,84 \text{ \AA}$ respectivamente, que é característico da cristobalita α . A transição de fase, um comportamento típico da cristobalita α , foi confirmada pela análise térmica. A figura 24 mostra a curva obtida pelo calorímetro diferencial de varredura tirada de uma amostra $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 164\text{SiO}_2$ calcinada a 1100°C por 24 h. A transição de fase, indicada pelo pico de reação endotérmica, ocorreu à 175°C , uma temperatura baixa mas dentro da faixa de temperatura determinada na literatura (Fenner, 1913; Roy e Roy, 1964). Os efeitos de algumas impurezas na desordem de curto alcance e consequente abaixamento na temperatura de transição de fase da cristobalita já foi observado por Eitel (1957). Hill e Roy (1958) mostraram que, mesmo na sílica mais pura, a temperatura de transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ é variável e depende da estrutura do material de partida e do tratamento térmico usado. O calor de transição desse pó calcinado foi de $7,011 \text{ J/g}$. Esse valor é muito menor do que os resultados obtidos recentemente por Perrotta et al (1989) e Alcalá et al (1996) que foram de $16,2 \text{ J/g}$ e $18,4 \text{ J/g}$, respectivamente (ver tabela V), usando como matéria prima sílica amorfa de alta pureza. O comportamento da expansão térmica está mostrado na figura 26. A transição de fase de primeira ordem, mostrando uma descontinuidade na expansão térmica, confirmou claramente que a cristalização da sílica ocorreu na fase α da cristobalita.

A baixa temperatura de transição de fase e o baixo valor do calor de transição se deve, muito provavelmente, à presença de impurezas catiônicas de raio grande, como o de potássio, na casca de arroz. O potássio tem um raio iônico 0,138 nm, que é maior do que os interstícios da cristobalita α , de modo que a presença desse íon deforma a sua rede. Segundo esses autores, apenas os interstícios da tridimita, que possui a estrutura mais aberta de todas sílicas cristalinas, é capaz de acomodar o íon de potássio. Essa deformação localizada se estende significativamente a vários parâmetros de rede e pode ser considerada como um aumento de temperatura, isto é, equivalente a uma dilatação causada por uma variação de temperatura correspondente. Segundo a lei de Vegard (Flynn, 1972) os volumes molares da rede hospedeira e da impureza somam-se de acordo com suas concentrações molares originais. Isso quer dizer que o íon de raio grande irá expandir a matriz hospedeira e em contrapartida esse íon sofrerá uma compressão. Essa lei é bem estabelecida para os cristais iônicos e para as ligas metálicas. Então, a presença do potássio aproxima o parâmetro de rede da cristobalita α da temperatura de transição, fazendo com que esta ocorra numa temperatura mais baixa, como foi observado neste experimento. Essa ação do potássio deve aumentar a energia do sistema aproximando-o da estrutura cúbica mais aberta e, portanto, diminuindo a absorção de energia no processo de transição

A média do coeficiente de expansão térmica linear antes da transição de fase foi de $30 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Como a medida foi iniciada a partir de $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pode ter ocorrido um certo grau de incerteza na sua determinação, porém esse valor está muito próximo do valor médio obtido por Perrotta para cristobalita não estabilizada ($\alpha_m = 32,2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). A partir do gráfico 26, pode-se notar que durante a transição

de fase ocorreu uma variação volumétrica de 2,25 %. Esse valor é bem inferior aquele que está na tabela II, que é de 5,6 % segundo Singer & Singer (1963). Essa informação reforça ainda mais a hipótese da deformação estrutural causada pela inclusão intersticial do íon K^+ . Como a inclusão ocasional do K^+ nos interstícios da estrutura tetragonal da cristobalita causa uma certa expansão da rede, o rearranjo para uma estrutura mais aberta (cúbica), durante a transição de fase, teria sofrido uma menor expansão volumétrica, comparada a uma estrutura sem deformação da cristobalita α . Quanto ao coeficiente de expansão térmica, a presença de potássio em quantidade muito pequena não irá afetá-lo, pois é bem conhecido que esse coeficiente mantém-se estável numa larga faixa de temperatura.

Em resumo, podemos afirmar que a presença do íon K^+ , a impureza mais abundante na casca de arroz, pode causar os desvios nas grandezas medidas na cristobalita α proveniente da casca de arroz. O íon K^+ está presente na CAQ, mesmo após a lavagem com ácido, porque durante o processo de queima da casca deve ter se formado um composto de sílica e potássio de difícil remoção. Essa é a principal causa da redução da área específica que se obtém a partir da CAQ. Sabe-se que purificando a casca antes da sua queima obtém-se substancial redução do teor de potássio, levando a grande aumento da área específica ($\sim 360 \text{ m}^2/\text{g}$) quando calcinada à 600°C . Esse valor é bem maior do que o da literatura ($260 \text{ m}^2/\text{g}$). Esse resultado foi obtido neste laboratório aperfeiçoando o procedimento de preparação da sílica da casca de arroz recentemente publicado por Real et al (1996).

4.4 - CRISTOBALITA β

Várias composições preparadas em diferentes temperaturas foram analisadas pela técnica de difração de R-X conforme mostra a tabela VIII. As composições usadas para a estabilização da fase β da cristobalita foram baseadas nos trabalhos de Perrotta et al (1989), Saltzberg et al (1992) e Thomas et al (1994). A única composição que levou a cristalização em cristobalita β foi $\text{CaO}:\text{2Al}_2\text{O}_3:\text{38SiO}_2$. Essa composição foi aquela com que Saltzberg et al (1992) conseguiram fase única de CEQ, livre de fase amorfa. Segundo esses autores o excesso de Al_2O_3 na amostra tende a estabilizar melhor a fase β , porém os detalhes dessa melhor estabilização não foram expostos por esses autores. Nas composições $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{30SiO}_2$ e $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{40SiO}_2$, analisadas por Thomas et al e Perrotta et al, respectivamente, não foram detectadas a presença de cristobalita β pela DRX, pelo contrário, formou-se a cristobalita α . A causa da não cristalização da fase β nessas e outras composições analisadas da tabela VIII não foi estudada neste trabalho mas, acredita-se que deva-se a presença de certas impurezas remanescentes na CAQ e provavelmente também da estrutura da casca de arroz. Nos artigos publicados sobre a CEQ os autores também não têm explicado a causa que leva a não formação da fase β nas várias composições que envolvem o cálcio e o alumínio como elementos estabilizadores.

A cristalização da cristobalita β ocorreu numa temperatura menor do que aquelas reportadas na literatura. Isso é mais evidente nos pós calcinados preparados com CAQ sem purificação. De fato, isso prova que algumas impurezas levam à cristalização numa temperatura mais baixa. O abaixamento na temperatura de

cristalização é causado, principalmente, pela presença do íon K^+ no resíduo da CAQ conforme foi discutido anteriormente neste trabalho. O efeito do potássio na temperatura de cristalização da casca de arroz foi analisado por Nakata et al (1989). É bem conhecido que o cátion K^+ é um agente mineralizador de tridimita na sílica. Devido ao pequeno teor de potássio na casca de arroz é coerente se afirmar que deva ter se formado tridimita de curto alcance, conforme a suposição do Real et al (1996). A formação ocasional de tridimita irá expandir a rede localmente, facilitando, desse modo, a difusão dos íons estabilizadores através da amostra e, conseqüentemente, abaixando a temperatura de cristalização.

Em nenhuma das composições dos pós calcinados foi detectada a presença do quartzo e da tridimita, exceto na composição $Na_2O:2,5Al_2O_3:164SiO_2$ onde aparecem traços de tridimita quando a calcinação se dá a $1200\text{ }^{\circ}C$ por 24 h.

Os gráficos B, C e D da figura 23 mostram os difratogramas de R-X das amostras preparadas na composição $CaO:2Al_2O_3:38SiO_2$ e calcinadas num período de 24 h. Os dois picos principais correspondentes às reflexões interplanares em $4,09\text{ }^{\circ}A$ ($2\theta = 21,4\text{ }^{\circ}$) e $2,51\text{ }^{\circ}A$ ($2\theta = 35,4\text{ }^{\circ}$) da cristobalita β são claramente visíveis no gráfico B, obtido pela calcinação à $1000\text{ }^{\circ}C$ do pó preparado com CAQL. Ainda nesse gráfico, aparece um pequeno pico em torno de 28° correspondente ao pequeno traço de anortita formado. O difratograma C foi tirado também do pó calcinado à $1000\text{ }^{\circ}C$, porém, usando a CAQ sem purificação. Nesse difratograma já observa-se a formação inicial da cristobalita α . Em $1100\text{ }^{\circ}C$, começa a conversão da CEQ para a cristobalita α na amostra em que foi usada CAQ purificada (gráfico D). Portanto, de um modo geral a calcinação acima de $1100\text{ }^{\circ}C$ do pó preparado a partir da CAQ leva a completa conversão de cristobalita β em cristobalita α .

A confirmação da estabilização da fase β foi verificada por análise térmica. A ausência da transição de fase $\beta \rightarrow \alpha$ da CEQ foi confirmada por calorimetria diferencial de varredura (figura 25). A linearidade desse gráfico mostra que não houve a transição de fase em nenhuma faixa de temperatura. O outro ensaio térmico, que é de maior importância para o objetivo proposto neste trabalho, é a dilatometria. O comportamento da expansão térmica mostrado no gráfico da figura 27 apresenta uma certa linearidade, exceto na parte inicial, indicando que a expansão térmica desse material é bastante regular. A causa da pequena perturbação no gráfico da expansão térmica ocorrido entre 70-75 °C não foi investigada neste trabalho, uma vez que essa perturbação é desprezível do ponto de vista aplicativo, isto é, a estabilidade termomecânica das peças refratárias feitas com esse material não será afetada.

Para confirmar se houve a formação de pequena quantidade de cristobalita α , por exemplo, que tenha contribuído na perturbação inicial da dilatação seria necessário submeter essa amostra a um ensaio de espectroscopia de infra-vermelho, uma vez que esse ensaio é mais sensível do que os ensaios utilizados neste experimento para detectar a presença de pequenos traços das fases (Alcalá et al 1996).

O coeficiente de expansão térmica linear dessa amostra tem um valor constante de $8,85 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre 130 °C e 1100 °C e uma média de $9,00 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre a temperatura ambiente e 1100 °C. Esses valores estão dentro da faixa do coeficiente determinado por Perrotta et al (1989), ver tabela VI. O baixo valor do coeficiente da dilatação da cristobalita β foi explicado por Thomas et al (1994) com

base na dinâmica de rede, que foi estudada em publicações anteriores (Hua et al, 1989; Spearing et al, 1992; Phillips et al, 1993).

5 - CONCLUSÕES

Analizando vários aspectos que satisfaçam aos objetivos desta pesquisa pode-se chegar as seguintes conclusões:

- É possível manter a cristobalita α e β à temperatura ambiente tendo a casca de arroz queimada como fonte precursora de sílica;
- A cristobalita α é obtida com facilidade pela calcinação direta da CAQ, pois as próprias impurezas residuais presentes na casca de arroz ajudam na sua cristalização, porém para obter fase única é necessário fazer um pequeno ajuste na sua composição pela adição de sais de sódio e de alumínio;
- Todas as composições preparadas para estabilizar a cristobalita β convertem-se em cristobalita α em temperatura acima de 1100 °C. Portanto, os refratários de CEQ feitos a partir da casca de arroz não poderão ser submetidos a temperaturas acima de 1100 °C, pois os mesmos se converteriam à fase α , que é a fase indesejável para o tijolo refratário;
- A faixa de composição e de temperatura para se conseguir a estabilização da fase β da cristobalita é muito estreita quando se usa a casca de arroz como fonte de sílica. Apenas nas composições ajustadas muito próximas à

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 38\text{SiO}_2$ e calcinados em torno de 1000-1100 °C levam a formação da CEQ;

- É possível industrializar materiais cerâmicos a partir da CAQ nas indústrias cerâmicas porque os equipamentos básicos utilizados para processamento cerâmico são moinho, atomizador, prensa e forno.

6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

As seguintes possibilidades poderiam ser exploradas:

1 - Uso da sílica proveniente da casca de arroz com elevada área específica (360 m²/g), recentemente obtida neste laboratório através de lavagem prévia em meio ácido da casca, para obtenção da cristobalita β ;

2 - Melhoria do processo de dispersão dos elementos estabilizadores através de sua quelagem;

3 - Aprofundar o estudo sobre os efeitos dos íons de raio iônico grande sobre a temperatura de transição $\alpha \rightarrow \beta$ no sentido de investigar se é possível deslocar essa transição para temperaturas abaixo da ambiente.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alcalá, M. D.; Real, C. and Criado, J. M. (1996). "A New Incipient-Wetness Method for the Synthesis of Chemically Stabilized β -Cristobalite," J. Am. Ceram. Soc., **79** [6] 1681-84.

Amick, J. A. (1982). "Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells," J. Electrochem. Soc., **129** [4] 864-66.

Anderson, J. C.; Leaver, K. D.; Rawlings, R. D. and Alexander, J. M. (1990). "Materials Science," Chapman & Hall, 4th Ed., Madras.

Barnes, H. A.; Hutton, J. F. and Walters, K. (1989). "An Introduction to Rheology," Elsevier, Rheology Series, Vol. 3, NY.

Bartha, P. and Huppertz, E. A. (1974). "Structure and Crystallization of Silica and Rice Husk," Proc. Int. Conf., By-Product Utilization: Vol. 1, Rice Husk Utilization, Valencia (Spain), Sept. 30-Oct. 2.

Borthakur, P. C.; Saikia, P. C. And Dutta, S. N. (1980). "Physico-chemical Characteristics of Silica from Paddy Husk, its reactivity and Probable Field of Application," Ind, Ceramics, **23** [2] 25-29.

Buerger, M. J. (1954). "Stuffed Derivatives of the Silica Structures," Am. Mineral., **39** {7-8} 600-14.

- Delvasto, S. and Gutiérrez, R. (1993). "Production of High Strength Cements from Rice Husk Ash," Proceedings of the Ninth International Conference on Solid Waste Management, Philadelphia, PA., U.S.A., November.
- Eirich, F. R. (1967). "Rheology - Theory and Applications," Academic Press, 1th Ed., Vol. 4, NY.
- Eitel, W. (1957). "Structural Anomalies in Tridymite and Cristobalite," Am. Ceram. Soc. Bull., **36** [4] 142-48.
- Fenner, C. N. (1913). "Stability Relations of the Silica Minerals," Am. J. Sci. [4th Series], **36** [214] 331-84.
- Flynn, C. P. (1972). "Point Defects and Diffusion," Clarendon Press, 1th Ed., Oxford.
- Flörke, O. W. (1957). "X-Ray Mineral Analysis and Thermal Expansion Behavior of Cristobalite and Tridymite and the Composition of Silica Materials," Ber. Dtsch. Keram. Ges., **34**, 343.
- Govinda Rao, V. M. H. (1980). "Utilization of Rice Husk - A Preliminary Analysis," J. Sci. Ind. Res., **39**, 495-515.
- Green, H. (1949). "Industrial Rheology and Rheological Structures," John Wiley & Sons, NY.
- Grimshaw, R. W. (1971). "The Chemistry and Physics of Clays," Ernest Benn Limited, 4th Ed., London.

- Hatch, D. M. and Ghose, S. (1991). "The α - β Phase-Transition in Cristobalite, SiO_2 - Symmetry Analysis, Domain-Structure, and the Dynamic Nature of the β -Phase," *Phys. Chem. Minerals*, **17** [6] 554-62.
- Hamad, M. A. and Khattab, I. A. (1981). "Effects of the Combustion Process on the Structure of Rice Hull Silica," *Thermochim. Acta*, **48**, 343-49.
- Hanna, S. B.; Farag, L. M. and Mansour, A. L. (1984). "Pyrolysis and Combustion of Treated and Untreated Rice Hulls," *Thermochim. Acta*, **81**, 77-86.
- Hill, V. G. and Roy, R. (1958). "Silica Structure Studies: V, The Variable Inversion in Cristobalite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 532.
- Houston, D. F. (1972). "Rice Hulls," pp. 301-52 in *Rice Chemistry and Technology*, American Association of Cereal Chemists, inc., St. Paul, MN.
- Hu, Y-H and Saltzeberg, M. A. (1992). "Chemically Stabilized Cristobalite," US, Pat. 5096857.
- Hua, G. L.; Welberry, T. R. and Withers, R. L. (1989). "Lattice dynamics of α - and β -Cristobalite, SiO_2 ," *J. Phys. Chem., Solids*, **50** [2] 207-13.
- Hunt, L. P.; Amick, J. P.; Schei, A. and Larsen, K. (1984). "Rice Hulls as a Raw Material for Producing Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, **131** [7] 1683-86.
- IBGE - Anuário Estatístico do Brasil (1994), Ministério do Planejamento e Orçamento.
- Ibrahim, D. M.; El-Hemaly, S. A. and Abdel-Kerim, F. M. (1980). "Study of Rice-Husk Ash Silica by Infrared Spectroscopy," *Thermochim. Acta*, **37**, 307-15.

- James, J. and Rao, M. S. (1986). "Characterization of Silica in Rice Husk Ash," Am. Ceram. Soc. Bull., **65** [8] 1177-80.
- James, J. and Rao, M. S. (1986). "Silica from Rice Husk through Thermal Decomposition," Thermochim Acta., **97**, 329-36.
- Jean, J. H. and Gupta, T. K. (1993). "Alumina as a Devitrification Inhibitor during Sintering of Borosilicate Glass Powder," J. Am. Ceram. Soc., **76**, 2010.
- Kingery, W. D.; Bowen, H. K. and Uhlmann, D. R. (1976). "Introduction to Ceramics," John Wiley & Sons, 2th Ed., NY.
- Kosten, K. and Arnold, H. (1980). "The III-V Analogues of SiO₂," Z. Kristallogr., **152**, 119-33.
- Lanning, F. C. (1960). "Nature and Distribution of Silica in Strawberry Plants," Proc. Amer. Soc. Hort. Sci., **79**, 349-58.
- Lanning, F. C. (1963). "Silicon in Rice," J. Agric. Food Chem., **11** [5] 435-37.
- Li, C. T. (1977). "Glasses, Thermally Stable High(Beta)-Cristobalite Glass-Ceramics and Method," U. S. Pat. N^o 4050946, September 27.
- Longhi, J. and Hays, J. F. (1979). "Phase Equilibria and Solid Solution Along the Join CaAl₂Si₂O₈-SiO₂," Am. J. Sci., **279**, 876.
- Mansour, N. A. L. and Hanna, S. B. (1979). "Silicon Carbide and Nitride from Rice Hulls II - Effect of Iron on Formation of Silicon Carbide," Trans. J. Br. Ceram. Soc., **68**, 132-36.
- Masters, K. (1985). "Spray Drying Handbook," George Godwin, 4th Ed., London.

- MacDowell, J. F. (1969). "Alpha and Beta Cristobalite Glass Ceramic Articles and Methods," U. S. Pat. N° 3445252, May 20.
- MacDowell, J. F. and Beall, G. H. (1969). "Immiscibility and Crystalization in Al_2O_3 - SiO_2 Glasses," J. Am. Ceram. Soc., **52** [1] 17-25.
- Misha, P. Chakraverty, A. and Banerjee, H. D. (1985). "Production and Purification of Silicon By Calcium Reduction of Rice-Husk White Ash," J. Mater. Sci., **20**, 4387-91.
- Mehta, P. K. (1992). "Rice Husk Ash - A Unique Supplementary Cementing Material," Advances in Concrete Technology, Editor V. M. Malhotra, CANMET, Canada.
- Nakata, Y.; Suzuki, M. and Okutani, T. (1989). "Preparation and properties of SiO_2 from Rice Hulls," Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, **97** [8] 842-9.
- Palmer, D. C. and Finger, L. W. (1994). "Pressure-induced Phase Transition in Cristobalite: An X-Ray Power Diffraction Study to 4.4 GPa," Am. Miner. **79**, 1-8.
- Perrotta, A. J. (1989). "Process for Preparing Stabilized High Cristobalite," US, Pat. 4818729.
- Perrotta, A. J.; Grubbs, D. K.; Martin, E. S.; Dando, N. R.; Mc-Kinstry, H. A. and Huang, C. Y. (1989). "Chemical Stabilization of β -Cristobalite," J. Am. Ceram. Soc., **72** [3] 441-47.

- Phillips, B. L.; Thompson, J. G.; Xia, Y. and Kirkpatrick, R. J. (1993). "Constraints on the Structure and Dynamics of the β -Cristobalite Polymorphs of SiO_2 and AlPO_4 from ^{31}P , ^{27}Al , and ^{29}Si NMR Spectroscopy to 770 K," *Phys. Chem. Miner.*, **20**, 341.
- Real, C.; Alcalá, M. D. and Criado, J. M. (1996). "Preparation of Silica from Rice Husks," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**[8] 2012-16.
- Roy, D. M. and Roy, R. (1964). "Tridymite-Cristobalite Relation and Stable Solid Solutions," *Am. Mineral.*, **49**, 952-62.
- Saltzberg, M. A.; Bors, S. L.; Bergna, H. and Winchester, S. C. (1992). "Synthesis of Chemically Stabilized Cristobalite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [1] 89-95.
- Sharma, N. K.; Williams, W. S. and Zangvil, A. (1984). "Formation and Structure of Silicon Carbide Whiskers from Rice Hulls," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [11] 715-20.
- Singer, F. and Singer, S. S. (1963). "Industrial Ceramics," Chapman & Hall, 1st Ed., London.
- Sterling, C. (1967). "Crystalline Silica in Plants," *Am. J. Bot.*, **54**, 840.
- Sacks, M. D. (1985). "Principles of Dispersion of Powders in Liquids," Dep. of Mat. Sci. and Eng., University of Florida.
- Spearing, D. R.; Farnan, I. and Stebbins, J. F. (1992). "Dynamics of the α - β Phase Transition in Quartz and Cristobalite as Observed by in Situ High Temperature ^{29}Si and ^{17}O NMR," *Phys. Chem. Miner.*, **19**, 307.

- Sun, T. (1989). "Effects of Solid Solution on High-Low Inversion of Cristobalite and the Stabilization of High Cristobalite," pp. 52-85 in U.M.I. Dissertation Information Service, Michigan.
- Thomas, E. S.; Thompson, J. G.; Withers, R. L.; Sterns, M. and Xiao, Y. H. (1994). "Further Investigation of the Stabilization of β -Cristobalite," J. Am. Ceram. Soc., 77 [1] 49-56.
- Withers, R. L.; Thompson, J. G. and Welberry, T. R. (1989). "The Structure and Microstructure of α -Cristobalite and Its Relationship to β -Cristobalite," Phys. Chem. Miner., 16, 517-23.
- Worral, W. E. (1975). "Clays and Ceramic Raw Materials," John Wiley & Sons, 1st Ed., NY.

APÊNDICE

ESTABILIZAÇÃO DE OUTROS SISTEMAS CERÂMICOS

Materiais de cerâmica avançada estão sendo pesquisados para serem usados nos motores de combustão interna de automóveis. As principais vantagens desses novos materiais sobre as ligas de metais convencionais incluem: a habilidade de resistir a maiores temperaturas de operação e portanto não necessitar de um sistema de refrigeração, excelente durabilidade e resistência à corrosão, baixa perda friccional e baixa densidade. Tais motores ainda estão na fase de desenvolvimento, porém, protótipos de peças cerâmicos tais como válvulas, cilindros lineares, pistões, mancais e outros componentes tem sido desenvolvidos.

Uma das principais limitações para uma larga aplicação de materiais cerâmicos é a sua fratura frágil (Kingery, 1975). Técnicas estão sendo atualmente desenvolvidas para atenuarem a fragilidade desses materiais. Particular interesse está centrado nas técnicas de reforçamento microestrutural pelo processo de transformação de fase, gerado pela transição de fase da zircônia.

A zircônia pode existir sob três formas cristalinas: cúbica (c), tetragonal (t) e monoclinica (m). Sob resfriamento normal, a fase de alta temperatura, c,

transforma-se para a fase t, à 2680 °C. A transformação da fase t para a fase m é acompanhada por um súbito aumento de volume de 3,0 %, e na zircônia pura a transição ocorre em torno 1150 °C.

As fases de alta temperatura podem ser estabilizadas à temperatura ambiente por meio de uma solução sólida. Essa solução é feita pela adição de óxidos, tais como MgO, CaO, Y_2O_3 e CeO, chamados de óxidos estabilizadores (Anderson, 1990).

A adição de Y_2O_3 em torno de 9,0 % em mol consegue estabilizar completamente a fase c à temperatura ambiente. O principal uso da zircônia cúbica estabilizada é nos componentes elétricos, tais como sensores, células combustíveis, etc.

Em quantidade intermediária de ítria, em torno de 6,0 %, forma a zircônia parcialmente estabilizada, que tem microestrutura contendo as três formas cristalinas (c, t e m). A zircônia parcialmente estabilizada tem um coeficiente de expansão maior do que as outras fases e uma baixa condutividade térmica. Essas características a faz desejável para cobertura de barreira térmica sobre substratos metálicos para uso nas turbinas e câmaras de combustão de alta temperatura. A baixa condutividade térmica resulta na grande diferença de temperatura entre a cobertura cerâmica e o metal, protegendo dessa forma o substrato de metal do ambiente de alta temperatura. O alto coeficiente de expansão térmica reduz a tensão interfacial entre a cobertura de zircônia e o substrato.

O baixo teor de Y_2O_3 na ZrO_2 , em torno de 3,0 %, leva a formação total da fase metaestável de zircônia tetragonal. Tanto a zircônia tetragonal como a

parcialmente estabilizada têm boa tenacidade. A boa tenacidade desses dois tipos de zircônia está associada com a transformação martensítica $t \rightarrow m$.

A fase tetragonal da zircônia também pode ser estabilizada pelo processo de aprisionamento de partículas. Nesse caso, as partículas de zircônia são dispersas na matriz de alumina. Durante a sinterização dessa matriz essas partículas sofrem a transformação fase para a tetragonal e, durante o resfriamento a matriz sofre uma contração comprimindo as partículas de zircônia. Essa compressão consegue manter as partículas de zircônia metaestavelmente nessa fase tetragonal à temperatura ambiente.

A compreensão do mecanismo de reforço microestrutural pela transformação de fase induzida por campo de tensão requer uma análise detalhada da intensidade de tensão e a termodinâmica na ponta da trinca. O campo de tensão, gerado pela propagação de trinca, induz às partículas de ZrO_2 tetragonal uma transformação de fase martensítica para a fase monoclinica. Acompanha a essa transformação um ligeiro aumento de volume na zona transformada, resulta ^{ndo} na ^{sua} compressão, que se estende sobre uma região em torno da ponta da trinca (figura 33),

Figura 33 - Ilustração da redução do campo de tensão da trinca mostrando: (a) uma trinca induzindo às partículas de ZrO_2 a transição de fase e (b) compressão da trinca devido a tensão induzida pela transformação de fase.

que tende a contrai-la, impedindo dessa forma o seu crescimento e, portanto, reforçando a cerâmica.

Conforme foi discutido anteriormente, na zircônia estabilizada a transição de fase de alta (tetragonal) para a fase de baixa temperatura (monoclínica) é acompanhada de um súbito aumento de volume. Esse aumento de volume decorrente dessa transformação que é usado como elemento reforçador microestrutural nas cerâmicas. Na cristobalita acontece o inverso, isto é, durante a transição de fase de alta temperatura (cúbica) para a de baixa temperatura (tetragonal) ocorre a redução de volume. Além do mais, a cristobalita estabilizada não sofre a transição de fase induzida pelo campo de tensão como acontece com a zircônia estabilizada. Portanto, não é possível utilizar a cristobalita estabilizada como um elemento reforçador microestrutural.

Uma das razões do comportamento apresentado pela zircônia é que a fase tetragonal, obtida pelo processo de aprisionamento, está na forma metaestável, de modo que qualquer perturbação, como alívio de tensão por exemplo, transforma-a na fase mais estável (monoclínica). Uma outra razão é que as ligações na zircônia são do tipo iônicas, e isso dá uma maior elasticidade a sua rede, permitindo que o rearranjo atômico ocorra com maior facilidade. Na cristobalita as ligações têm caráter covalente, que são direcionais, por isso confere uma maior rigidez a sua estrutura cristalina.