

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis
Wilson Tadeu Lopes da Silva
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2009

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 200

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação
Agropecuária, 2009.

Irregular
ISSN: 2175-8395

I. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

© Embrapa 2009



NANOSSÍLICA A PARTIR DE CASCA DE ARROZ: EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Vitor Brait Carmona¹, Ricardo Martins de Oliveira², Wilson Tadeu L. Silva¹, José Manoel Marconcini^{1*}

¹ Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP *
marconcini@cnpdia.embrapa.br

² Dedini S/A Indústrias de Base, Piracicaba, SP, Brasil

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

Resumo

Neste trabalho, nanossílica foi extraída a partir de casca de arroz por um tratamento químico com soluções ácidas seguida de uma queima controlada. Termogravimetria foi utilizada para caracterizar o comportamento de queima da casca de arroz e a energia de ativação do processo de degradação térmica da casca de arroz foi avaliado pelo método de Osawa, onde determinou-se valores de E_a entre 100 e 200 kJmol⁻¹. E dos materiais obtidos da queima da casca de arroz a 650°C foram realizadas análises de infravermelho encontrando uma ótima correlação de bandas com a literatura e a distribuição média de tamanho de partícula confirmou a presença de estruturas nanométricas de até no mínimo 180nm.

Palavras-chave: Casca de arroz, nanossílica, termogravimetria, energia de ativação.

Introdução

O interesse na obtenção de sílica a partir de casca de arroz não é recente e tem atraído a atenção de vários pesquisadores (AMICK, 1982, REAL et al. 1996, DE SOUZA, et al., 2000, DELLA et. al, 2006), incluindo patentes na obtenção deste material (DE SOUZA, et al., 1999). O Brasil se destaca como o maior produtor de arroz fora da Ásia, e atualmente está entre os 10 maiores produtores de arroz, com cerca de 11 milhões de toneladas, o que acarreta na geração de quase 2 milhões de toneladas de casca de arroz. A lavoura orizícola tem grande importância econômica para o Brasil, sendo que no ano de 2000 a produção no valor de R\$ 3,34 bilhões, representou 6,7% do valor bruto da produção agrícola nacional, perdendo apenas para a soja, milho, café e cana de açúcar. A casca de arroz é considerada um resíduo agrícola, com possibilidade de obtenção de até 400 mil toneladas de sílica, a partir do cultivo nacional (<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap01.htm>,

acessado em julho de 2007). A composição química de substâncias orgânicas e inorgânicas da casca de arroz pode variar de acordo com vários fatores, tais como variedade, tipo do solo, condições climáticas e adubação. Em torno de 80% do peso seco da casca de arroz é constituído de compostos orgânicos, majoritariamente celulose, hemicelulose e lignina, além de uma pequena fração constituída de proteínas e óleos. Porém, a casca de arroz apresenta quantidade relativamente alta de compostos inorgânicos, representando aproximadamente 20% do peso seco da casca de arroz, onde 94% deste total é constituído de sílica e os outros 6% são óxidos alcalinos (HOUSTON, 1972; GALLO et al., 1974).

A sílica obtida de fontes vegetais pode ser utilizada na indústria de cosméticos, em materiais abrasivos, na indústria cerâmica, em formulações cerâmicas, na construção civil, em aditivo para concretos, na indústria eletrônica, na obtenção de silício e na indústria de plásticos, como aditivo ou carga em materiais nanocompósitos (DE SOUZA, et al., 2000).

Materiais e métodos

Foram utilizadas as cascas de duas variedades de arroz, agulhinha e catetos, as quais foram tratadas quimicamente com solução de ácido cítrico 10% (m/v), ácido acético 10% (m/v), ácido fosfórico 0,2 molL⁻¹ e água destilada sob temperatura e pressão de 2kgf/cm² por 1 hora. Após o tratamento químico, as cascas de arroz foram lavadas com água até a estabilização do pH da água de lavagem e seca em estufa a 60°C por 18 horas. Depois de secas, as cascas de arroz foram levadas à calcinação em uma mufla até 650 °C com uma isoterma de 60 minutos, com uma razão de aquecimento de 10 °C/min.

Foram realizadas termogravimetrias das cascas de arroz submetidas a todos os tratamentos químicos com 6mg de amostra em 4 razões de aquecimento em ar sintético em uma balança termogravimétrica modelo TGA Q500, TA Instruments, USA, para se verificar os comportamentos de perda de massa da casca, assim como suas energias de ativação do processo de degradação térmica a partir da aplicação do método de Osawa (DOYLE et al, 1961).

Os materiais obtidos da queima da casca de arroz foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho. As espectros foram obtidos com 64 scans e resolução de 2 cm⁻¹ com pastilhas prensadas sob alta pressão com KBr na proporção de 1:100 (amostra/ KBr).

A determinação do tamanho médio de partícula do material obtido da queima da casca de arroz foi feita em um aparelho Malvern Zetasizer Nano series em alta resolução e comparada com o tamanho médio de partícula das sílicas Aldrich e Tixosil disponíveis no mercado. Para comparação dos tamanhos de partículas, as soluções saturadas foram preparadas em água com o material obtido da queima da casca de arroz macerado por 5 minutos e deixada em repouso por 48 horas para atingir o equilíbrio.

Resultados e discussão

Foi possível a partir das termogravimetrias determinar a composição química da casca de arroz quanto à porcentagem de substâncias orgânicas e inorgânicas, e 3 temperaturas importantes no processo de queima da casca de arroz: T₁ que é a temperatura onde se tem o início do processo de degradação térmica, T₂ que é a temperatura onde as características da casca de arroz já estão modificadas pelo aquecimento e a T₃ que é a temperatura onde cessa a perda de massa do material, restando apenas o resíduo inorgânico da queima.

A figura 1 mostra as curvas TG da casca de arroz cateto tratadas e não tratadas quimicamente. É possível observar um aumento da estabilidade térmica das cascas de arroz tratadas com ácido.

As tabelas 1 e 2 mostram os valores médios dos teores de compostos orgânicos e inorgânicos da casca de arroz e T₁, T₂ e T₃ para a queima das cascas de arroz agulhinha e cateto.

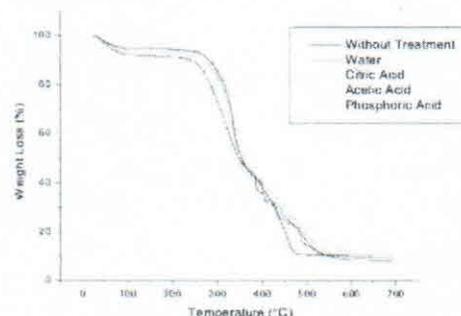


Fig. 1. Curvas TG das cascas de arroz agulhinha em ar sintético e razão de aquecimento de 10°C/min.

Tabela 1. composição orgânica e inorgânica, T₁, T₂ e T₃ das cascas de arroz agulhinha.

Tratamento químico	Orgânicos (200 - 650 °C)	Resíduo (650 °C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)
Sem tratamento	74,70%	16,60%	173,1	263,6	496
Água	78,60%	15,50%	202,1	287,8	565,8
Ácido cítrico	77,40%	17,00%	191,4	315,8	619,6
Ácido Acético	76,60%	17,10%	184,7	310	623,3
Ácido Fosfórico	78,50%	14,40%	209,2	308,6	607,2

A energia de ativação (E_a) da queima da casca de arroz de ambas as variedades, para todos os processos de extração, foi calculada pelo Método Osawa, e os valores obtidos estão mostrados na figura 2.

Pela figura 2 pode-se afirmar que houve um aumento da E_a da casca de arroz causado pelos tratamentos ácidos, alcançando valores da ordem de 150kJmol⁻¹.

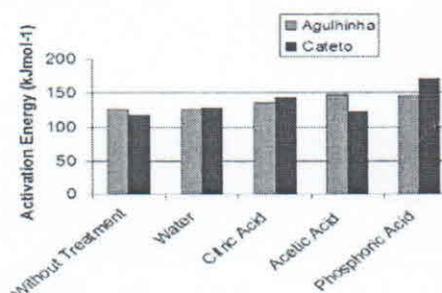


Fig. 2. E_a do processo de degradação térmica das cascas de arroz agulhinha e cateto.

Este aumento da E_a é explicado pela retirada de substâncias voláteis e menos estáveis termicamente pelos tratamentos realizados.

Pela análise de FT-IR (fig. 3) percebe-se uma ótima correlação de bandas com o espectro obtido na literatura, todas apresentando uma banda larga entre 2900 e 3800 cm^{-1} , e as bandas em 1100 cm^{-1} e em 900 cm^{-1} , característicos das ligações OH e Si-O respectivamente. A figura 3 mostra os espectros de FT-IR dos materiais obtidos da queima das cascas de arroz agulhinha.

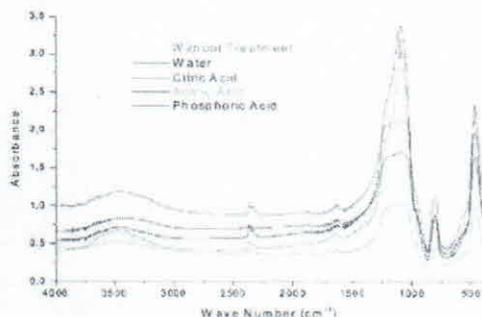


Fig. 3. Espectros FT-IR dos materiais obtidos a partir da queima da casca de arroz agulhinha.

A tabela 3 indica os valores médios da distribuição de partícula das sílicas comerciais Aldrich e Tixosil e das sílicas obtidas neste estudos. Pôde-se confirmar a presença de estruturas nanométricas de sílica a partir da casca de arroz, sendo a sílica a partir da casca de arroz cateto tratada com água a de menor tamanho médio de partícula, 180,2nm.

Tabela 3. Distribuição do tamanho médio de partícula dos materiais obtidos da queima da casca de arroz e das sílicas Aldrich e Tixosil.

Amostra	Diâmetro médio (nm)
Aldrich	292,1
Tixosil	265,6
Agulhinha sem tratamento	182,6
Agulhinha lavada 4x com água	190,6
Agulhinha tratada com ácido cítrico	250,4
Agulhinha tratada com ácido acético	294,7
Agulhinha tratada com ácido fosfórico	241,6
Cateto sem tratamento	181,2
Cateto lavada 4x com água	180,2
Cateto tratada com ácido cítrico	249,9
Cateto tratada com ácido acético	273,8
Cateto tratada com ácido fosfórico	239,8

Conclusões

A partir do método utilizado para a extração de sílica a partir da casca de arroz, foi possível a obtenção de estruturas de tamanhos nanométricos, muitas vezes com tamanhos médios de partículas menores do que os das sílicas disponíveis no mercado, como mostra a análise de tamanho de partícula.

Foi encontrada uma maior quantidade de sílica na casca de arroz cateto, em torno de 15 % em massa e foi utilizado o método de Osawa para determinar as energias de ativação, E_a , para até 50% da massa da casca de arroz degradada. Com o tratamento com ácido fosfórico na casca de arroz cateto, foi obtida a maior energia de ativação, $E_a = 170,6 \text{ kJmol}^{-1}$, sugerindo uma maior retirada de compostos de baixo peso molecular, aumentando a estabilidade térmica da casca de arroz. O tratamento feito com 4 lavagens de água na casca de arroz não se mostrou tão eficiente quanto os tratamentos ácidos realizados. E partir das temperaturas T_1 , T_2 e T_3 , será possível determinar e otimizar temperaturas tanto para processos de incorporação das casca de arroz em polímeros para a fabricação de compósitos como para a extração de sílica com condições mais controladas, sendo portanto uma alternativa viável para o estudo da obtenção e formulação de compósitos a partir de matérias primas renováveis.

Agradecimentos

CNPq, FINEP/MCT, EMBRAPA.

Referências

- AMICK, J.K., *J. Electrochem. Soc.*, v. 129, (1982), p. 864-866.
- DELLA, V. P.; HOTZA, D.; JUNKES, J. A.; OLIVEIRA, A. P. N.; *Química Nova*; vol. 29, n. 6, 2006, p. 1175-1179
- DE SOUZA, M.F., BATISTA, P.S.; LIBORIO, J.B.L., *Patente Brasileira PI 9903208*, (1999)
- DE SOUZA, M.F.; MAGALHÃES, W.L.E.; PERSEGUIL, M.C., *Materials Research*, Vol. 5, No. 4, 467-474, 2000
- HOUSTON, D. F.; Rice Hull, in: *Rice Chemistry and Technology*; **American Association of Cereal Chemists Inc.**, Saint Paul, MN, 1972, p. 301-352.
- <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap08.htm#topo>, (acessado em março de 2008).
- GALLO, J. R.; FURLANI, P. R.; BAYAGLIA, O. C.; HIROCE, R.; *Ciência e Cultura*; vol. 26, n. 3, 1974.