



CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE NANO-SiO₂ OBTIDA DE FONTES VEGETAIS PARA USO EM NANOCOMPÓSITOS

Caue Ribeiro*¹, José M. Marconcini¹, Edson N. Ito^{1,2}, Wilson T.L. da Silva¹, Washington L.E. Magalhães³, Elias Hage Jr² e Luis H.C. Mattoso¹

¹Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP.

²DEMa / UFSCar, São Carlos, SP

³Embrapa Florestas, Colombo, PR

caue@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC4 **Plano de Ação:** 01.05.1.01.04.02

Resumo

Neste trabalho foram caracterizadas nanopartículas de SiO₂ obtidas pela calcinação da Cavalinha (*Equisetum arvense L.*), avaliando-se preliminarmente seu potencial para incorporação em nanocompósitos. Os resultados demonstram que, apesar dos tamanhos de partícula obtidos situarem-se abaixo de 50 nm, vários eventos de pré-sinterização podem limitar a dispersabilidade do reforço em matrizes. Uma dispersão preliminar utilizando-se PMMA como matriz demonstrou alto grau de aglomeração, indicando a necessidade de novos estudos para obtenção do material em condições desaglomeradas.

Palavras-chave: nano-sílica, microscopia eletrônica de transmissão, nanocompósito

Introdução

O aumento dos volumes de certos setores do agronegócio tem despertado grande interesse na pesquisa sobre usos de subprodutos ou resíduos da atividade agrícola. De forma geral, vários trabalhos enfocam o reaproveitamento energético da biomassa ou a obtenção de materiais a partir de resíduos fibrosos ou minerais.

Um caso particularmente interessante é observado no principal resíduo do beneficiamento de arroz, a palha. Segundo a ANEEL¹, estima-se hoje um potencial de geração de energia termelétrica a partir desta biomassa de 162,6 MW, apenas no estado do Rio Grande do Sul – sendo que já há uma usina outorgada (Usina Cooperativa Agroindustrial Alegrete Ltda, em Alegrete – RS, com 3.825,00 KW de potência instalada). No entanto, cerca de 20 – 25% em massa do resíduo

constitui-se em sílica (SiO₂), o que implica na geração de quantidades expressivas de cinzas após queima. Segundo Real e colaboradores², este material, mesmo após calcinação a 800°C, apresenta áreas superficiais da ordem de 200 m²/g, o que indica a formação de material nanoestruturado. Os mesmos autores identificaram que as cinzas contêm teores > 90% de SiO₂ amorfo, com contaminações alcalinas ou alcalino-terrosas (K e Ca). Estas contaminações inviabilizam usos analíticos do material (p. ex. suportes catalíticos), porém, não são críticas para usos em reforço de materiais (compósitos), onde a área específica é determinante. Outras fontes vegetais demonstram características semelhantes, como a Cavalinha (*Equisetum arvense L.*), um fitoterápico comum com teores de SiO₂ em torno de 9% em massa. Resultados preliminares de caracterização de SiO₂ obtida a partir desta última

fonte indicam grande similaridade com o observado para a obtida da palha de arroz, ou seja, principalmente a alta área de superfície³. Outras fontes naturais apresentam características similares, podendo portanto a identificação de fontes preferenciais, de acordo com disponibilidades locais⁴.

No entanto, um aspecto fundamental para a efetiva utilização da área específica para reforço é a individualização das partículas na matriz, ou dispersão das mesmas. Este é ponto fundamental para a obtenção de um nanocompósito polímero – cerâmica, como já demonstrado para argilominerais e nanoparticulados em geral⁵. No caso específico de SiO₂, etapas de calcinação normalmente levam à aglomeração do material, dificultando a redispersão – ainda que a área superficial medida continue acessível⁶.

Tendo em vista a possibilidade de agregação de valor destas fontes de SiO₂ por meio da obtenção de nanocompósitos, faz-se necessário um estudo sobre a morfologia e condição de dispersão das nanoestruturas obtidas, para definição de condições de trabalho. Assim, um estudo preliminar sobre a obtenção de SiO₂ por calcinação, a partir de fontes vegetais, foi realizado, observando-se o material obtido por microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados indicaram tendência a pré-sinterização das nanopartículas, dificultando a redispersão do material mesmo em condições interfaciais satisfatórias. Resultados preliminares de dispersão do material numa matriz polimérica indicam a aglomeração, sugerindo que a rota de calcinação não seja a mais adequada para a obtenção de um material de interesse para nanocompósitos.

Materiais e métodos

Amostras pulverizadas de Cavalinha foram calcinadas em forno mufla em ar, a 600°C / 6h. Os materiais obtidos foram desagregados em almofariz e novamente desaglomerados em dispersão aquosa por ultrassom pulsado (5 min), para caracterização em microscopia eletrônica de transmissão (Philips CM200, operando a 200 kV). Uma mistura 2% nano-sílica / 98 PMMA (01DHAF, Resarbrás), em peso, foi feita num misturador Rheomix 600 conectado a um reômetro de torque HAAKE a 220°C / 50rpm por 10 minutos, de onde foi extraído uma amostra por ultramicrotomia para observação microscópica (Philips CM 200, operando a 120 kV).

Resultados e discussão

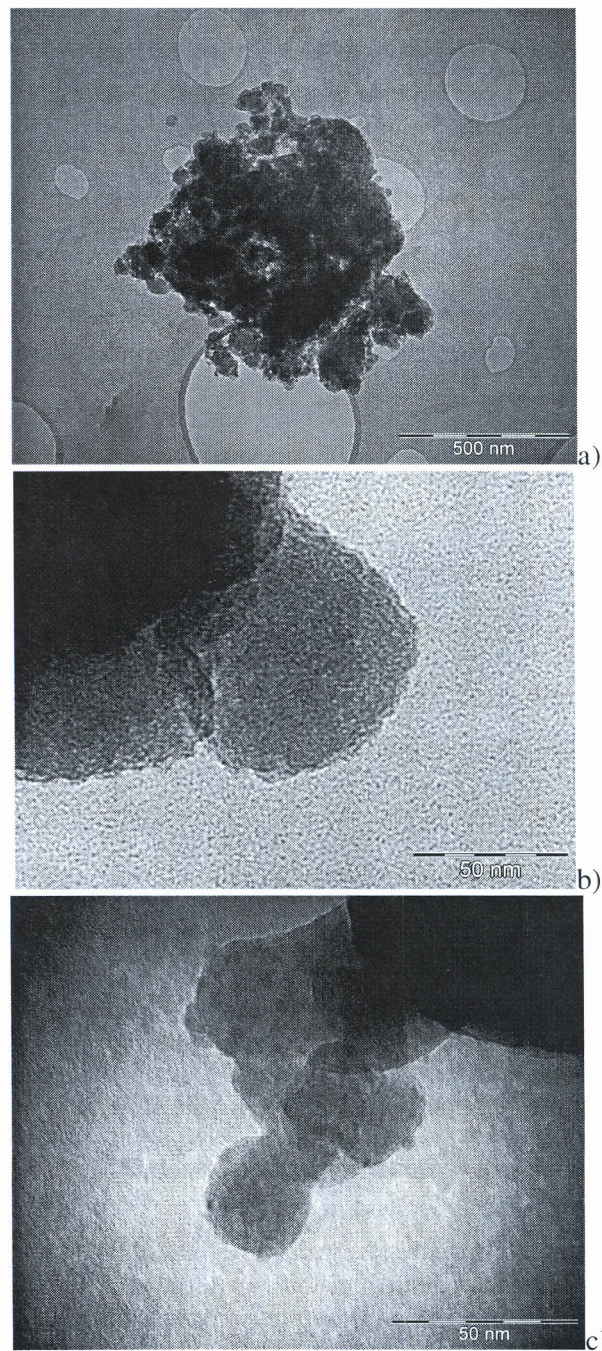


Figura 1. Imagens de MET de amostras de SiO₂ obtidas em diversos aumentos. a) Visão geral dos aglomerados; b) visão de nanopartícula isolada; c) nanopartículas pré-sinterizadas.

A Figura 1 mostra resultados da caracterização. Nota-se a formação de aglomerados rígidos da ordem de 500 nm (Fig. 1a), que não foram desestruturados mesmo em ultrassom pulsado. A observação em maior aumento (Fig. 1b) mostra que os aglomerados são formados por partículas

primárias da ordem de 30 – 50 nm, com alta rugosidade superficial – o que justifica os altos valores de área de superfície descritos na literatura para materiais similares.

No entanto, ainda que as partículas tenham certa regularidade (aproximadamente esférica), a presença de empescoamentos (Fig. 1c) indica o início de eventos de sinterização, ou seja, a formação de agregados rígidos (quimicamente ligados) e, portanto, pouco friáveis.

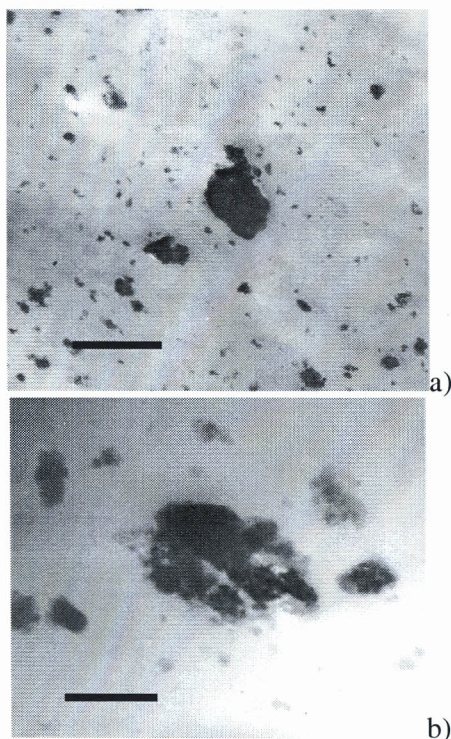


Figura 2. Imagens de MET de amostras de SiO₂ incorporadas em PMMA. a) Visão geral (escala 1 µm); b) visão dos aglomerados (escala 200 nm).

Esta característica é também observada nos testes preliminares de dispersão do material na matriz de PMMA. A Figura 2 mostra uma visão geral da dispersão, onde notam-se aglomerados maiores que 100 nm, correspondendo à visão geral dos aglomerados. Considerando-se as condições de dispersão bastante agressivas, nota-se que o procedimento de calcinação não é o mais adequado para obtenção de nanopartículas com o objetivo de compor nanocompósitos. No entanto,

para outras aplicações, principalmente associadas à alta área de superfície (substratos para liberação controlada, substratos hidrofóbicos, etc) o procedimento pode ser adequado.

Conclusões

Os resultados preliminares indicam que é possível obter-se, por uma rota simples e de baixo custo (calcinação), SiO₂ nanométrico a partir de uma fonte vegetal, no caso, a Cavalinha. No entanto, a ocorrência de eventos de pré-sinterização no processo de calcinação dificulta seu uso como reforço em nanocompósitos poliméricos, pela dificuldade de dispersão na matriz. Os resultados sugerem novos estudos sobre formas de extração da sílica presente (ataque químico ou outros) e, também, novos estudos de aplicação dos materiais obtidos pela rota de calcinação, visto que a alta área superficial aparentemente se mantém mesmo neste procedimento.

Referências

- 1 ANEEL. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. [S. l.]: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2005.
- 2 REAL, C.; ALCALA, M.D.; CRIADO, J.M.. **J. Am. Ceramic Soc.**, [S. l.], v. 79, n. 8, p. 2012-2016, 1996.
- 3 VALTCHEV, V.; SMAIHI, M.; FAUST, A.; VIDAL, L. **Chem. Mater.**, [S. l.], v. 16, n. 7, p. 1350-1355, 2004.
- 4 WEINER, S.; ADDADI, L. **J. Mater. Chem.**, v. 7, n. 5, p. 689-702, 1997.
- 5 VAIA, R.A.; GIANNELIS, E.P. **MRS Bull.**, [S. l.], v. 26, n. 5, p. 394-401, 2001.
- 6 YALCIN, N.; SEVINC, V. Studies on silica obtained from rice husk. **Ceramics Int.**, [S. l.], v. 27, n. 2, p. 219-224, 2001.