

Produção de nanopartículas de Al_2O_3 utilizando água de coco maduro (coco seco)

(Production of Al_2O_3 nanoparticles employing mature coconut water (dried coconut))

V. K. S. Soares¹, M. de A. Gomes¹, R. S. da Silva¹, Z. S. Macedo¹, C. H. Hayasi²

¹Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, S. Cristóvão, SE, Brasil 49100-000

²Cerâmica Sergipe S.A., 49160-000, N. Sra. do Socorro, SE, Brasil

vandokleber@yahoo.com.br, maria.fisica@gmail.com, rsilvafisica@gmail.com, zelia.macedo@gmail.com, hiro@escurial.com.br

Resumo

O presente trabalho propõe o emprego de uma nova rota de produção de nanopartículas para aplicação em indústria cerâmica. Esta rota, conhecida como rota sol-gel proteico, usualmente utiliza água de coco verde para dissolver os sais precursores, em substituição aos alcóxidos metálicos empregados no processo convencional. No entanto, não existem relatos da utilização da água de coco maduro, geralmente descartada pelas indústrias de processamento de coco, para fabricação de nanopartículas. Nanopartículas de Al_2O_3 foram produzidas através da rota sol-gel proteico utilizando água de coco maduro como fluido precursor molecular e foram caracterizadas por meio de análises termogravimétrica-térmica diferencial, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Amostras com água de coco verde também foram produzidas e usadas como referência. A fase $\gamma-Al_2O_3$ foi obtida após calcinação a 700 °C, permanecendo estável após calcinação a 1200 °C. Observou-se um aumento no tamanho das partículas à medida que a temperatura de calcinação aumentava, sendo os tamanhos estimados em ~ 400 nm para as amostras calcinadas a 1200 °C.

Palavras-chave: nanopartículas, Al_2O_3 , proteico.

Abstract

The present work proposes a new preparation route of nanoparticles to be used in the ceramic industry. This new route, known as proteic sol-gel, usually employs green coconut water to dissolve the precursor salts, instead of conventional metal alcoxides. However there are no reports about the employment of water from mature coconut in the preparation of nanoparticles, which is usually disposed in the coconut processing industry. Al_2O_3 nanoparticles were produced via proteic sol-gel route using mature coconut water and were characterized through DTA/TG and XRD measurements and SEM and AFM images. The $\gamma-Al_2O_3$ phase was obtained after calcination at 700 °C, and was stable even after calcination at 1200 °C. An increase in particle size while the temperature of calcination was raised was observed, and the particle size was about 400 nm in sample treated at 1200 °C.

Keywords: nanoparticles, Al_2O_3 , proteic.

INTRODUÇÃO

O reaproveitamento de resíduos industriais tem sido uma questão de grande relevância em todos os setores industriais [1–3]. O pleno uso dos recursos constitui-se um dos indicativos do grau de evolução tecnológica de uma empresa, além de ter um apelo ambiental evidente. Por outro lado, cada vez mais a utilização de nanomateriais em empresas tem provado ser um caminho viável e vantajoso, no que tange a melhoria das propriedades dos materiais produzidos. Na indústria cerâmica, o uso de nanomateriais pode contribuir para uma melhor distribuição nas misturas com massas cerâmicas e fritas, levando a propriedades microestruturais, mecânicas e ópticas melhoradas em relação aos materiais micrométricos. No caso particular dos pigmentos cerâmicos, a produção de nanopartículas permite um controle da cor através da

granulometria, além de excelente reprodutibilidade de cores proporcionada pelo controle do processo de síntese. Um dos pontos negativos das rotas de síntese de nanopartículas vem da sua complexidade, envolvendo várias etapas que resultam em um encarecimento do processo.

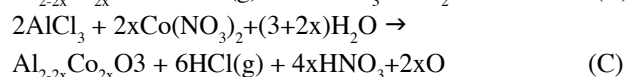
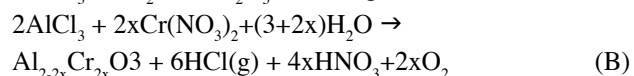
Neste trabalho, propomos a utilização de uma rota alternativa de produção de nanopartículas para aplicação em indústria cerâmica. Esta rota, conhecida como sol-gel proteico [4], utiliza água de coco filtrada para dissolver os precursores cloretos, nitratos ou sulfetos, em substituição aos alcóxidos metálicos utilizados convencionalmente. Nesse processo, a água de coco atua como o agente polimerizante devido à presença de longas cadeias poliméricas de proteína e gordura capazes de ancorar os íons precursores. No momento da calcinação, essas cadeias são eliminadas, proporcionando a interação entre os íons e levando à formação da fase cristalina.

Essa rota de produção já foi amplamente utilizada na preparação de diversos materiais óxidos [5–7], apresentando vantagens como baixa toxicidade, baixo custo e abundância do fluido precursor molecular. No entanto, o processo sol-gel proteico emprega água de coco verde [8], não havendo, até o momento, relatos na literatura sobre a utilização de água do coco maduro para produção de nanomateriais. O coco maduro, também conhecido como coco seco, é produzido no Brasil a partir de plantios semi-extrativistas. A maior parte desta produção é consumida *in natura*, utilizada na culinária local e na indústria processadora, dando origem ao coco ralado e outros derivados, como leite de coco e doces. A água do coco seco é considerada resíduo da indústria de beneficiamento do coco. Este trabalho aponta alternativas tecnológicas de utilização da água rejeitada no processamento do coco seco. Com o resíduo de uma indústria de coco ralado, produziram-se nanopartículas de Al_2O_3 cujas propriedades estruturais e microestrutura foram investigadas e comparadas àquelas do material produzido a partir da água do coco verde.

METODOLOGIA

A água do coco maduro utilizada neste trabalho foi doada por uma empresa do estado de Sergipe que produz leite de coco e coco ralado. No processo de fabricação destes produtos, o coco é cozido e descascado. A água, que normalmente seria descartada, neste caso foi coletada, com grande teor de fragmentos de casca. Esta água foi filtrada por seis vezes consecutivas, em peneiras analíticas de 50 a 150 mesh. Após o processo, foi obtida uma água de coco de cor leitosa, que passou por um estágio final de filtragem em papel filtro, resultando em um produto transparente e livre de resíduos visíveis a olho nu.

A formação do composto Al_2O_3 obedece à equação A. Os reagentes utilizados têm baixo custo e baixa pureza, uma vez que a água de coco também contém impurezas e que um dos pontos importantes deste trabalho é a viabilidade econômica do produto obtido. O sal utilizado como precursor de alumínio foi o $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, grau de pureza 98%). Para a produção de pigmentos nas cores verde e azul, utilizaram-se dopantes Cr^{3+} e Co^{3+} nas proporções de 1%, 5%, 10% e 15%, fornecidos pelos precursores $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (Vetec, P.A.) e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (Vetec, P.A.). No processo de dopagem, os íons dopantes ocupam sítios específicos na estrutura cristalina, determinados pela afinidade de valência e raio iônico entre o dopante e o íon original do sítio ocupado. No material Al_2O_3 , os íons Cr^{3+} e Co^{3+} entram na matriz hospedeira substituindo os íons Al^{3+} . As equações (2) e (3) descrevem as reações envolvidas na produção das amostras dopadas com Cr^{3+} e Co^{3+} , respectivamente.



O método de síntese consistiu inicialmente na dissolução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na água de coco a uma concentração de 0.5 mol/L. Para amostras dopadas dissolveu-se também o sal precursor do íon dopante. Esta solução era mantida sob agitação por cerca de 10 min e então levada à estufa para secar a 100 °C/24 h. Após a secagem tinha-se um material escuro, denso, higroscópico e bastante aderido às paredes do béquer. Este material era então pré-calcinado a 500 °C/5 h para decomposição térmica parcial do polímero, obtendo-se desta forma o aerogel, um material bastante poroso, de cor acinzentada. A cor cinza evidencia o fato de que o material polimérico não era totalmente eliminado nesta pré-calcinação, porém o processo era suficiente para eliminar a higroscopicidade do material e transformá-lo em um material poroso, que era retirado do béquer com facilidade.

A análise térmica diferencial (ATD) e a análise termogravimétrica (TG) do aerogel foram realizadas com o objetivo de identificar a temperatura de eliminação completa da matéria orgânica e a temperatura de cristalização da fase desejada. O equipamento utilizado nestes ensaios foi o SDT 2960 (TA Instr.) que faz medidas simultâneas de ATD e TG. A taxa de aquecimento foi 10 °C/min desde a temperatura ambiente até 1200 °C, sob fluxo de ar comprimido (100 mL/min). Após a pré-calcinação o xerogel era colocado em cadinho de alumina e calcinado em um forno nas condições determinadas por meio das medidas de ATD. A estrutura cristalina dos materiais foi inspecionada por difração de raios X (DRX) em um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC, que utiliza a radiação αCu do cobre. As medidas de DRX foram feitas em modo de varredura contínua com velocidade de 2 °/min.

O tamanho e a morfologia das partículas produzidas foram analisados através de imagens de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de AFM foram obtidas em modo contato em um microscópio AutoProbeCP Research, TM. As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio Zeiss DSM960.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese a partir do coco seco

A Fig. 1 apresenta as curvas de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica do xerogel pré-calcinado a 500 °C/24 h. Na curva de ATD pode-se observar um pico correspondendo a uma reação exotérmica entre 770 °C e 840 °C. Este pico é acompanhado por uma perda de massa que se estende até 900 °C. Entre 900 °C e 1200 °C não se observa perda de massa, porém a curva de ATD apresenta um pico exotérmico largo. Para identificar os processos indicados nas curvas ATD/TG, foram feitas análises de DRX de amostras calcinadas a várias temperaturas entre 600 °C e 1200 °C.

A Fig. 2 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para a alumina pura produzida com água de coco seco e

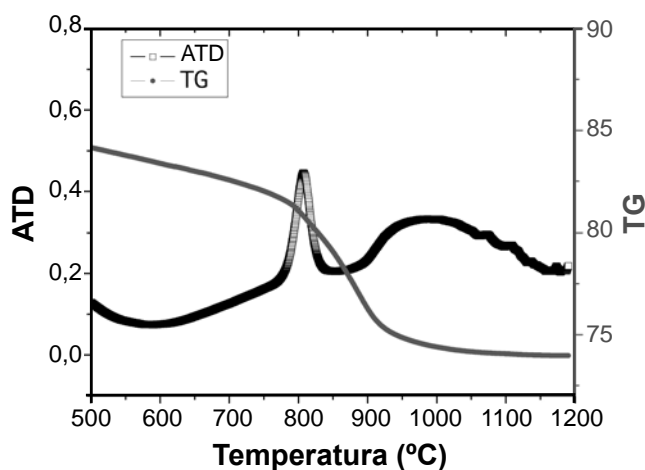


Figura 1: Curvas de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica do aerogel pré-calcinado a 500 °C/24 h.
[Figure 1: Differential thermal analysis and thermogravimetric analysis curves of aerogel pre calcined at 500 °C/24 h.]

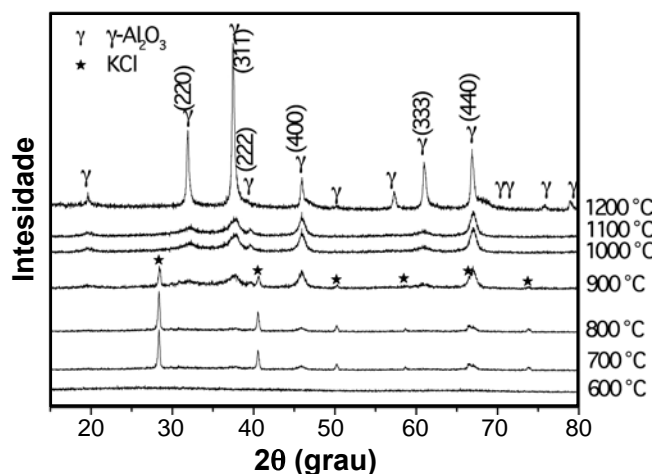


Figura 2: Difratogramas de raios X da alumina pura produzida com água de coco seco e calcinada de 600 °C a 1200 °C.
[Figure 2: X-ray diffraction patterns of alumina produced with mature coconut water and calcined at 600-1200 °C.]

calcinada de 600 °C a 1200 °C. Pode-se observar o início da cristalização da fase γ -alumina a partir de 700 °C e a presença da fase espúria KCl, cuja cristalização está possivelmente relacionada ao pico exotérmico observado em torno de 800 °C na curva de ATD. Os picos de KCl deixam de aparecer nas amostras calcinadas em 900 °C, provavelmente devido à fusão desta fase cristalina [9]. As amostras calcinadas até 1200 °C apresentaram apenas a fase γ - Al_2O_3 . Uma vez que a temperatura utilizada na produção de placas cerâmicas está em ~ 1150 °C, acredita-se que os pigmentos produzidos não sofrerão transição para a fase α -alumina, como descrito em outros trabalhos [10, 11].

Síntese a partir do coco verde

Amostras de alumina pura produzidas com água de coco verde foram usadas como referência. Uma vez que o grau

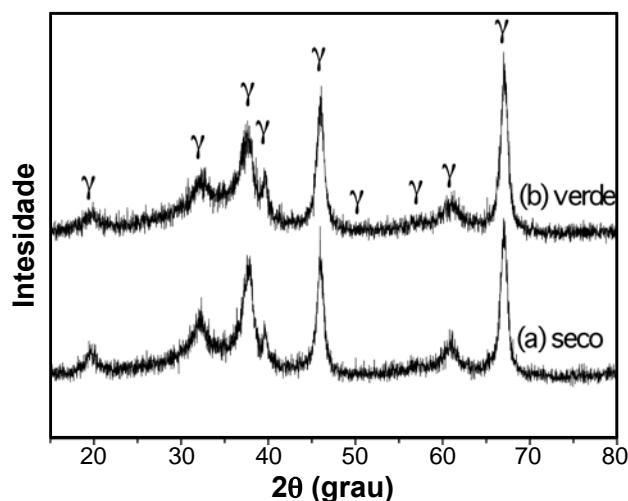


Figura 3: Difratogramas de raios X de alumina puras produzidas em 1100 °C a partir do coco verde e do coco seco.
[Figure 3: X-ray diffraction patterns of alumina produced with green and mature coconut water, calcined at 1100 °C.]

de maturação altera o conteúdo de aminoácidos, gorduras e açúcares contidos na água do coco, estes testes foram feitos para investigar uma possível dependência entre os processos de cristalização da alumina com a composição e também com o processo de cozimento e eventuais impurezas advindas da manipulação da água de coco seco na fábrica. A Fig. 3 apresenta os difratogramas obtidos para aluminas produzidas em 1100 °C a partir do coco verde e do coco seco. Em ambos os casos apenas a fase γ - Al_2O_3 foi detectada, comprovando a eficácia do método e apontando para a viabilidade do uso de resíduos industriais para a produção de alumina.

Tamanho de partículas

O tamanho e a morfologia das partículas das amostras produzidas com coco seco e coco verde foram estudados por meio de ensaios de AFM e MEV. A Fig. 4 apresenta a

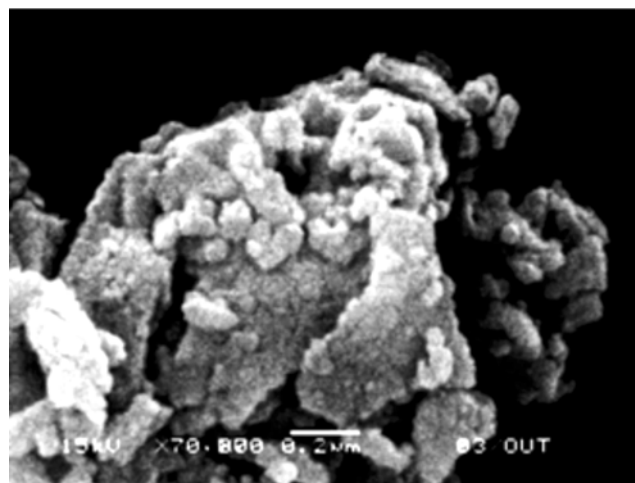


Figura 4: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura de uma amostra de Al_2O_3 produzida a 900 °C a partir do coco seco.
[Figure 4: SEM image of an Al_2O_3 sample produced at 900 °C using mature coconut water.]

imagem de MEV de uma amostra calcinada a 900 °C a partir do coco seco, na qual pode-se observar que as partículas têm formato esférico e apresentam-se aglomeradas, com dimensões < 100 nm. Devido a limitações na resolução do microscópio eletrônico de varredura não foi possível fazer uma determinação mais precisa no tamanho destas partículas através das imagens obtidas. A Fig. 5 apresenta duas das imagens obtidas por AFM para as amostras produzidas com coco seco e coco verde a 1100 °C. Comparando-se as imagens observa-se que apesar das alterações na água de coco, as partículas apresentaram o mesmo tamanho médio, $\sim 300\pm 50$ nm.

O tamanho médio de cristalito de cada amostra foi determinado a partir dos difratogramas de raios X. A equação de Scherrer permite o cálculo do tamanho de cristalito a partir do valor da largura do pico de difração, segundo a equação D.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_B} \quad (D)$$

na qual d é o tamanho do cristalito, K é uma constante

de proporcionalidade que está relacionada com a morfologia das partículas, λ é o comprimento de onda dos raios X, θ_B é o ângulo de Bragg e β é a largura à meia altura do pico de difração. O valor β é corrigido para o alargamento instrumental, produzido principalmente pela imperfeição no alinhamento dos feixes. Para esta correção, mede-se a largura dos picos de difração do LaB_6 de partículas grandes e uniformes, de modo que o alargamento observado em seus picos de difração pode ser atribuído principalmente ao fator instrumental. A correção na largura do pico é feita de acordo com a equação E:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (E)$$

na qual B e b são a largura à meia altura da fase de interesse e da amostra padrão, respectivamente.

Os valores médios de tamanho de cristalito são apresentados na Tabela I para as amostras produzidas com água de coco maduro. Nesta análise foi utilizado o pico correspondente ao plano (400), que é bem isolado e já está presente mesmo nas amostras calcinadas a 700 °C.

Tabela I - Tamanho médio de cristalitos e de partículas das alumina produzidas pela rota de sol-gel proteico com coco verde e coco seco.

[Table I - Average crystallite and particle size of alumina produced via proteic sol-gel route with green coconut and mature coconut water.]

Temperatura de calcinação (°C)	Al ₂ O ₃ produzido com água de coco seco		Al ₂ O ₃ produzido com água de coco verde	
	Cristalitos (nm)	Partículas (nm)	Cristalitos (nm)	Partículas (nm)
700	8	50±10	7	50±10
800	9	60±10	9	55±10
900	11	110±20	11	100±20
1000	10	100±20	10	130±20
1100	10	300±50	10	300±50
1200	30	400±100	28	380±100

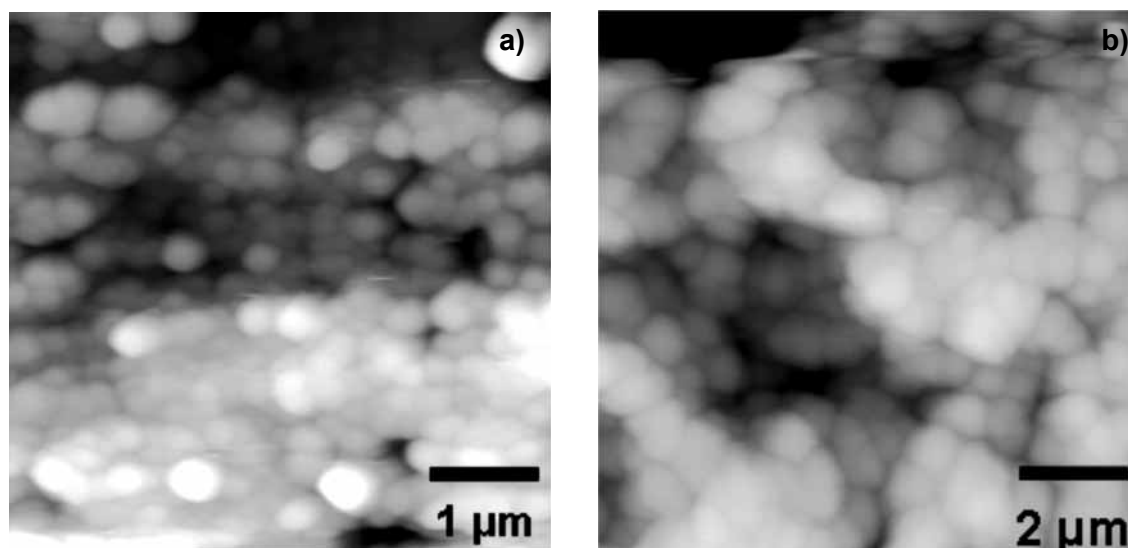


Figura 5: Imagens de AFM de amostras produzidas com coco seco (a) e coco verde (b) a 1100 °C.

[Figure 5: AFM images of samples produced with mature coconut (a) and green coconut (b) water and calcined at 1100 °C.]

Na mesma tabela também são apresentados os valores de tamanho médio de partícula obtidos através das imagens de AFM, onde foram analisadas 5 imagens para cada amostra, determinando-se o valor médio e o desvio padrão da média. Neste caso, o desvio padrão está associado à distribuição dos tamanhos de partícula e indica uma boa homogeneidade e distribuição estreita de tamanhos de partículas nas amostras produzidas tanto com o coco verde quanto com o coco seco. Nem todas as amostras foram analisadas por AFM; no entanto, uma comparação entre o tamanho de cristalito obtido pelo método de Scherrer indica que cada partícula contém mais de um cristalito.

CONCLUSÕES

A produção de Al_2O_3 por meio da rota de sol-gel proteico mostrou-se eficiente, tanto com o uso da água de coco verde quanto com água de coco seco proveniente de resíduos industriais. A rota de produção envolveu poucas etapas, demonstrando grande potencial de adaptação ao ambiente industrial, com vantagens econômicas. O emprego da água de coco maduro traz também uma vantagem econômica, além de seu apelo ambiental, pois possibilita o aproveitamento de resíduos da indústria de coco ralado para a produção de nanopartículas de alto valor agregado. Os difratogramas de raios X do material produzido apresentaram um aumento na intensidade e redução da largura média dos picos, para amostras calcinadas a 1200 °C, o que indica um aumento acentuado do tamanho das partículas. Uma vez que o tratamento térmico a 1200 °C não induz a formação de novas fases cristalinas, conclui-se que 1100 °C é a temperatura ideal para a produção da alumina pela rota proposta. A etapa

seguinte do trabalho envolve a dopagem das nanopartículas de alumina com metais de transição e elementos terras raras, a fim de se produzirem pigmentos cerâmicos de cores variadas através da rota de sol-gel proteico com aproveitamento de água de coco maduro.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Ribeiro, I. B. Maurício, J. V. Romagna, M. J. Bartolatto, P. Bartolatto, P. M. Hartmann, R. Tassi, C. O. Modesto, A. Noni Jr., M. Cargin, *Ceram. Ind.* **12**, 6 (2007) 26-31.
- [2] C. R. Camilo, G. Luz, *Ceram. Ind.* **13**, 3 (2008) 29-30.
- [3] E. Pissato, L. Soares, *Ceram. Ind.* **14**, 3 (2009) 41-46.
- [4] M. A. Macêdo, J. M. Sasaki, *Processo de Fabricação de Pós Nanoparticulados*, Patente: Privilégio de Inovação PI 0203876-5, 24/09/2002 (depósito).
- [5] M. C. Alcântara, Z. S. Macedo, *Scientia Plena* **2**, 7 (2006) 82-87.
- [6] P. C. A. Brito, R. F. Gomes, J. G. S. Duque, M. A. Macêdo, *Physica B* **384** (2006) 91-93.
- [7] S. S. Fortes, J. G. S. Duque, M. A. Macêdo, *Physica B* **384** (2006) 88-90.
- [8] R. S. Silva, Z. S. Macedo, *J. Thermal Anal. Calorim.* **103** (2011) 587-590.
- [9] D. R. Lide, *Physical Constants of Inorganic Compounds*, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Ed., Internet version, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, EUA (2007) 4-82.
- [10] R. H. R. Castro, D. Gouvêa, *Cerâmica* **51** (2005) 407-411.
- [11] R. H. R. Castro, D. Gouvêa, *Cerâmica* **49** (2003) 55-60.
(*Rec.* 13/02/2012, *Ac.* 08/06/2012)