

EMPREGO DA BIOMODELAGEM EM FIBRAS DE SISAL NA OBTENÇÃO DE Al_2O_3 VIA INFILTRAÇÃO DE NITRATO DE ALUMÍNIO

V. A. Mancini, J. R. Martinelli, F. F. Sene

Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo, SP, CEP: 05508-000
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM)

RESUMO

Biomodelagem consiste na técnica de síntese de materiais avançados utilizando-se estruturas naturais como modelos para conversão. Fibras biomórficas de alumina já foram previamente produzidas a partir do sisal, utilizando-se cloreto de alumínio em soluções, e infiltrações de alumínio gasoso. No presente trabalho empregou-se a biomodelagem em fibras de sisal infiltradas com soluções saturadas de nitrato de alumínio, e posteriores calcinações em diferentes patamares de temperatura. A decomposição das fibras orgânicas e formação de alumina foram avaliadas por análises termogravimétricas. A microestrutura e a composição das fibras obtidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva e difração de raios X. A morfologia do sisal foi parcialmente mantida após o processo de conversão, em que se observou predomínio da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas fibras calcinadas a 800°C , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas fibras obtidas a 1500°C , sendo a sinterização mais evidente nas fibras calcinadas a 1550°C .

Palavras-chave: biomodelagem; fibras de sisal; alumina; infiltração; nitrato de alumínio.

INTRODUÇÃO

Materiais sintetizados pela natureza apresentam inúmeras características que os distinguem dos materiais sintéticos, a exemplo da multifuncionalidade e do longo processo evolutivo, contemplando tanto componentes inorgânicos quanto orgânicos em complexas estruturas, com hierarquia em diferentes níveis dimensionais (nano, micro e meso). Em contraste com a maioria dos materiais avançados produzidos pelo homem, bioestruturas lignocelulósicas, tais como madeiras e fibras vegetais, exibem uma microestrutura porosa característica, interessante para aplicações estruturais e para a conversão em materiais avançados com aplicações em engenharia ⁽¹⁾.

A conversão dessas estruturas em cerâmicas biomórficas é realizada por meio da técnica da biomodelagem, cujas etapas de síntese envolvem basicamente a infiltração de precursores cerâmicos (soluções, suspensões, vapores ou pós) e posteriores calcinações a elevadas temperaturas ⁽²⁾.

O desenvolvimento de cerâmicas biomórficas tem aumentado nos últimos anos devido à possibilidade de se reproduzir macro e microporos não viabilizados por técnicas convencionais, provendo materiais com propriedades específicas como elevada área superficial, alta permeabilidade, estabilidade em elevadas temperaturas, baixo peso e baixa condutividade térmica ⁽³⁾, com elevado potencial em aplicações tecnológicas, tais como: suporte para catalisadores, filtros e isolantes térmicos de baixa densidade, biomateriais, entre diversas outras aplicações ⁽⁴⁾.

Fibras de sisal apresentam uma morfologia celular e de poros abertos facilmente acessíveis a agentes infiltrantes líquidos ou gasosos de diferentes composições, as quais podem ser convertidas em cerâmicas biomórficas mantendo-se suas características morfológicas naturais ⁽³⁾. Fibras biomórficas de alumina já foram previamente produzidas a partir do sisal em trabalhos anteriores ^{(2); (3)}, utilizando-se cloreto de alumínio em soluções, bem como infiltrações de vapores de alumínio, e subseqüentes calcinações em ar.

No desenvolvimento deste trabalho foi empregado o sal nitrato de alumínio como um composto inorgânico alternativo para obtenção de fibras biomórficas de alumina a partir do sisal. As fibras infiltradas com soluções saturadas do sal foram

posteriormente calcinadas em diferentes patamares de temperatura (800°C, 1500°C e 1550°C), em que se analisou a formação de alumina e a reprodução da microestrutura das fibras de sisal por meio de diferentes técnicas de caracterização, tais como análise termogravimétrica (ATG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).

MATERIAIS E MÉTODOS

A rota de síntese empregada neste trabalho é descrita no diagrama da Figura 1 e baseou-se na biomodelagem.

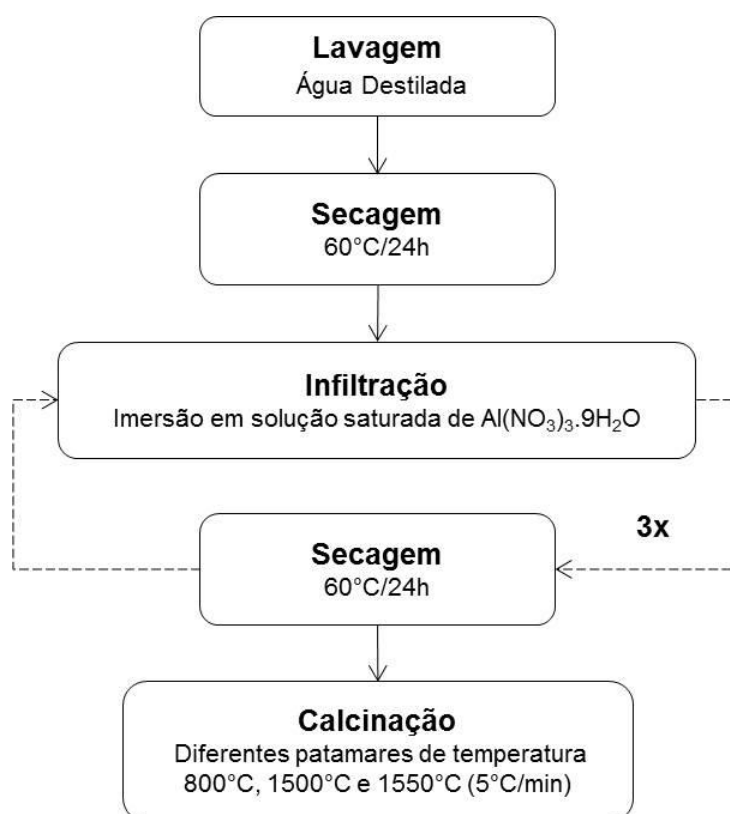


Figura 1. Diagrama mostrando as etapas da rota de síntese empregada.

Fibras de sisal *in natura* foram cortadas com aproximadamente 10 cm de comprimento. Uma primeira etapa de lavagem foi empregada utilizando-se água destilada à temperatura ambiente em repouso por 1 hora. O processo de lavagem

permitiu a remoção de impurezas macroscópicas diversas como resíduos provenientes do transporte, armazenamento e manipulação das fibras de sisal.

Em seguida conduziu-se o processo de infiltração em solução saturada de nitrato de alumínio, à temperatura ambiente por 24 horas. O nitrato de alumínio nonahidratado apresenta solubilidade em água de 64 g/100 ml a 25 °C. A solução foi preparada com reagente $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth) em água destilada, com concentração de 50% em massa (100g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ /100ml H_2O). O ciclo com as etapas de infiltração/secagem foi repetido três vezes utilizando-se a mesma solução infiltrante, a fim de se aumentar a concentração do sal precursor cerâmico nas amostras, como demonstrado em trabalho anterior ⁽⁴⁾.

Após o processo de infiltração/secagem, as fibras foram calcinadas em um forno resistivo em diferentes patamares de temperatura (800°C, 1500°C e 1550°C), mantidos durante 1h, empregando-se uma taxa de aquecimento de 5°C/min para evitar danos às paredes celulares relacionados com a rápida liberação de gases (CO e CO_2) resultantes da decomposição térmica das cadeias orgânicas do sisal ⁽⁴⁾.

Fibras de sisal *in natura* e fibras infiltradas em solução de nitrato de alumínio foram analisadas por ATG, realizadas em atmosferas de ar sintético e argônio, respectivamente. As amostras foram analisadas em um analisador térmico modelo Netzsch STA 409E, na faixa de 20-800°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Fibras biomórficas obtidas após calcinação a 800°C e 1500°C foram caracterizadas em termos de composição e cristalinidade por EDX e DRX. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku-Multiflex, sendo os ângulos varridos de 10° até 80° (velocidade 2°/min). A radiação utilizada foi CuK_α ($\lambda=0,15406$ nm). As análises de EDX foram realizadas em um aparelho Shimadzu EDX-720.

Foi realizada também análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Philips-XL30 nas amostras calcinadas a 800°C, 1500°C e 1550°C, para avaliação da reprodução morfológica das fibras de sisal e do processo de sinterização em função do aumento da temperatura de calcinação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fibras de sisal *in natura* e já infiltradas com solução saturada de nitrato de alumínio foram analisadas por ATG para identificação das faixas de temperatura associadas às reações de decomposição térmica da matriz orgânica e do sal precursor, com posterior formação das fibras biomórficas de alumina.

As fibras de sisal *in natura* apresentaram pelo menos três perdas de massa significativas, em três diferentes faixas de temperatura (Figura 2a). Observou-se primeiramente uma perda de massa de 9% na faixa de temperatura de 21–121°C, referente à eliminação de água (reações de desidratação intra e intermoleculares). A degradação das fibras orgânicas iniciou-se a partir da decomposição das cadeias de hemicelulose e celulose na faixa de 220–340°C, associada com a volatilização de ácidos alifáticos, carbonilas e álcoois, totalizando 50% de perda em massa. Por fim, decomposição da lignina num total de 33% de perda de massa, observada na faixa de 340–500°C, relacionada principalmente com a volatilização de cadeias aromáticas⁽⁵⁾.

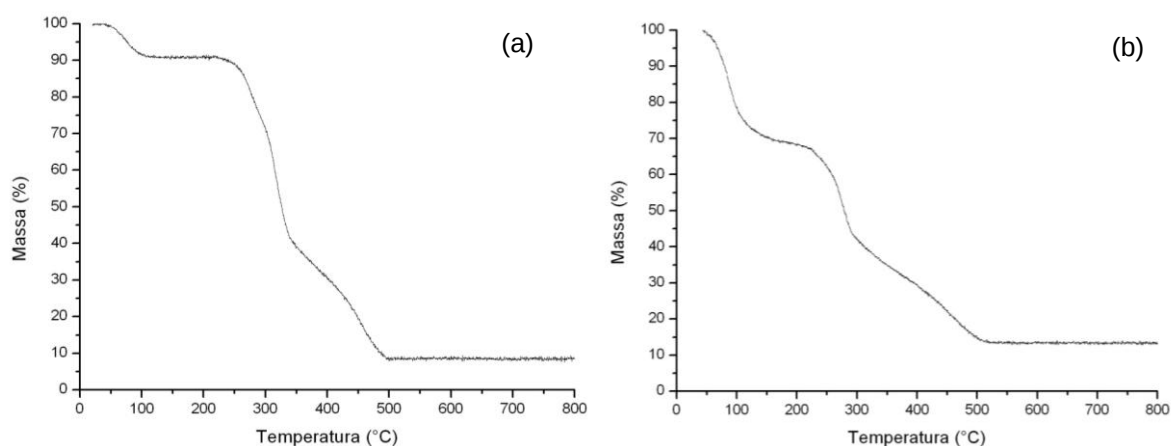


Figura 2. Curvas termogravimétricas das fibras de sisal a) *in natura*, obtida por análise em ar sintético e b) infiltradas, obtida por análise em argônio.

Amostras infiltradas com solução de nitrato de alumínio também foram analisadas por ATG (Figura 2b). Observou-se uma perda de massa relativamente superior em relação às fibras orgânicas até a temperatura de 220°C, mesmo com a utilização de uma atmosfera dinâmica de argônio, resultando em uma perda de

aproximadamente 30% de massa. Tal aumento, relacionado à eliminação de água, volatilização de grupos nitratos resultantes da decomposição do nitrato de alumínio, além de desidratação e hidrólise do sal de alumínio ⁽⁶⁾, comprovou a absorção da solução infiltrante por parte das fibras de sisal.

Uma vez verificada a absorção do nitrato de alumínio nas fibras, amostras infiltradas foram então calcinadas em diferentes patamares de temperatura (800°C, 1500°C e 1550°C). Na análise de DRX para as fibras calcinadas a 800°C foi obtido um difratograma representando material com caráter parcialmente amorfo, apresentando picos relacionados com a fase de transição $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e um halo de difração na faixa de 15-40° (Figura 3a). Por outro lado, o difratograma obtido a partir da análise das fibras biomórficas calcinadas a 1500°C apresentou picos bem definidos referentes à fase cristalina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3b).

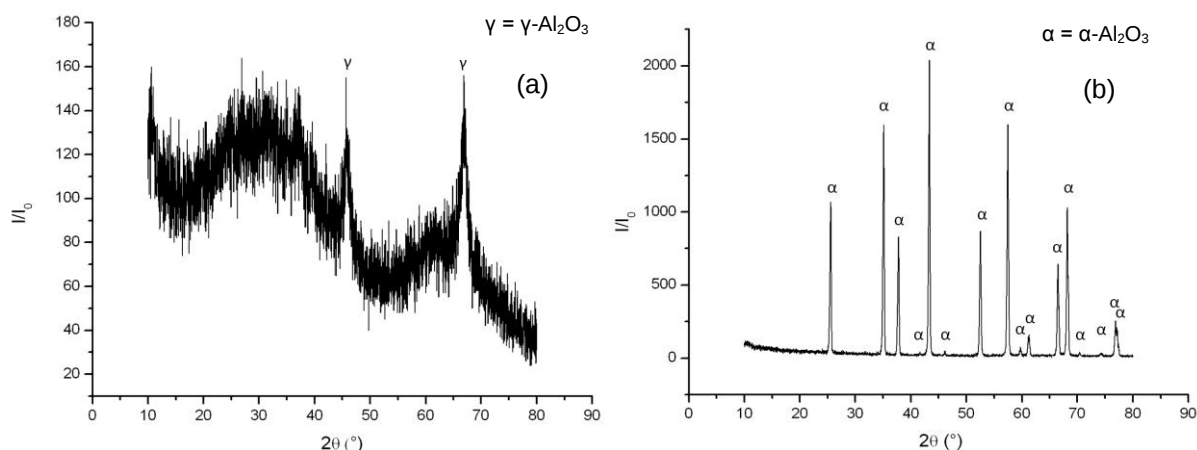


Figura 3. Difratogramas das fibras biomórficas de alumina obtidas por calcinação a 800°C (a) e 1500°C (b).

O resultado obtido por análise qualitativa de EDX mostrou a presença de alumínio associado à alumina de transição nas fibras calcinadas a 800°C, com contaminações por outros elementos (Si, Ca, Fe, Ti, Cr, Mn, Cu e Zn).

Foi verificado que a conversão das fibras de sisal em fibras de alumina biomórfica obteve maior presença da fase cristalina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com a calcinação a 1500°C, associada ao elevado teor de alumínio na análise quantitativa feita por EDX,

com baixo teor de impurezas, resultado provável da volatilização desses elementos (Tabela 1).

Tabela 1. Composição química das fibras biomórficas calcinadas a 1500°C.

(%)	Al	Si	Ca	Fe	Ti	Cr	Mn	Cu	Zn
1500°C	99,835	-	-	0,118	0,036	-	-	0,003	0,009

A anatomia das fibras de sisal foi parcialmente mantida nas fibras biomórficas de alumina calcinadas a 800°C, 1500°C (Figura 4), e também a 1550°C (Figura 5), que apresentaram uma morfologia multicelular de pequenas células, longitudinalmente dispostas e unidas ⁽²⁾.

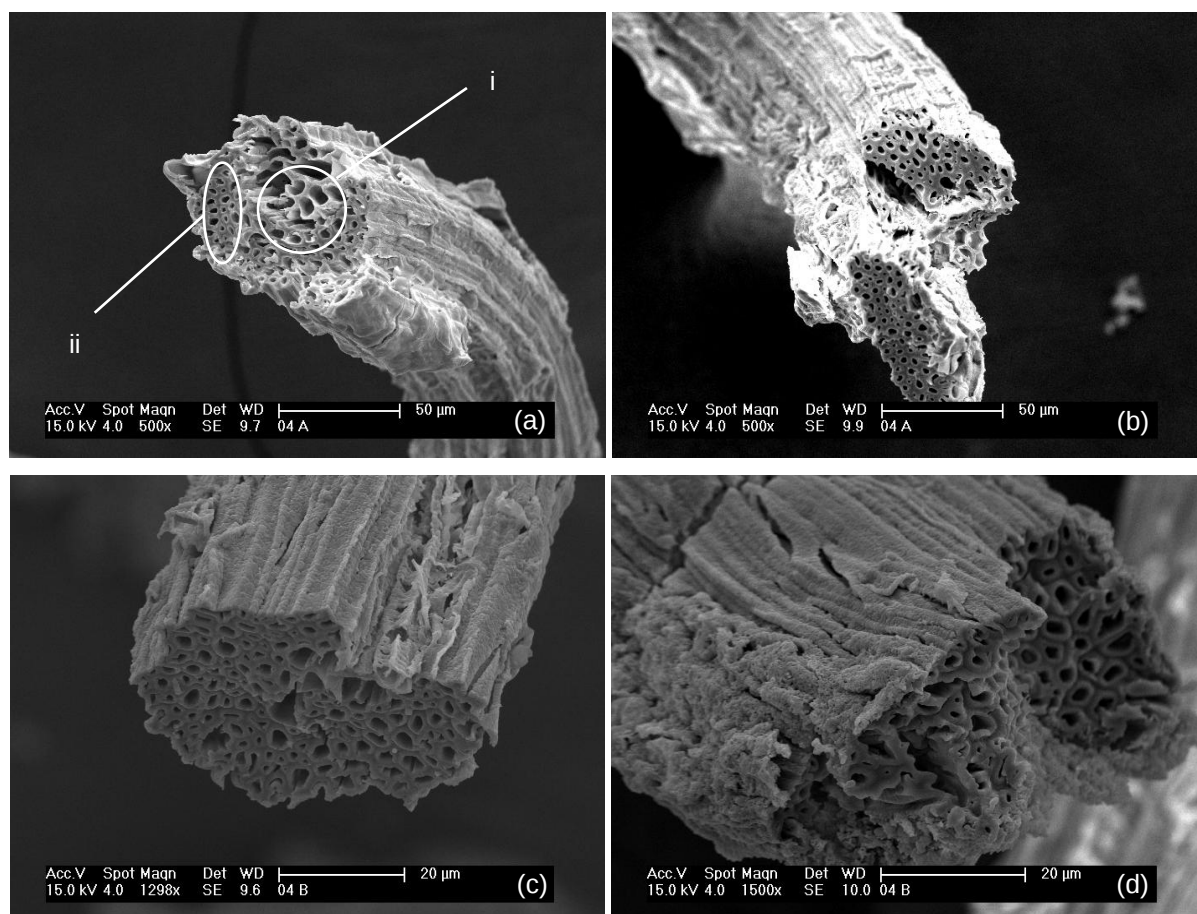


Figura 4. Seção transversal de fibras biomórficas de alumina, calcinadas a 800°C (a;b) e 1500°C (c;d). Indicações: (i) – Vasos centrais; (ii) – Calota de fibras esclerenquimáticas.

As fibras de sisal são constituídas de fibrilas ou fibras elementares, cujo diâmetro varia de 4 a 12 μm . Estas fibrilas são um conjunto de numerosas e pequenas células individuais que compõem o sistema vascular da planta, ligadas de maneira a formar filamentos longitudinalmente contínuos em todo o sentido do comprimento da fibra ⁽⁷⁾.

Na Figura 4a, a distinção entre as células replicadas dos vasos centrais e da região periférica baseou-se no diâmetro médio do lúmen (espaço interno delimitado pela parede celular). As células replicadas da região periférica são altamente lignificadas (possuindo até 35% de lignina), associadas a fibras esclerenquimáticas, apresentando lúmen reduzido e parede secundária espessada. Esses vasos situados nas regiões mais periféricas das fibras foram melhores reproduzidos do que os vasos centrais devido ao fato de sua decomposição ocorrer a temperaturas mais elevadas, fazendo com que o processo de substituição das cadeias orgânicas ocorresse simultaneamente à formação da alumina biomórfica.

Nas demais micrografias da Figura 4 (b, c, d) é possível visualizar células biomodeladas com distribuição mais homogênea do tamanho médio do lúmen, também associadas ao tecido esclerenquimático.

A reprodução microestrutural das fibras também ocorreu na direção longitudinal, se concentrando na superfície, a qual apresentou defeitos como trincas e poros, refletindo em baixa resistência mecânica do material, frágil ao manuseio, como reportado previamente ⁽³⁾.

Outro fator relacionado à resistência mecânica é a sinterização. Por ser influenciada por vários fatores, como por exemplo, temperatura e tempo de tratamento, a sinterização foi mais evidente nas fibras calcinadas a 1550°C em relação às fibras calcinadas a 800°C e 1500°C, refletindo em uma maior resistência mecânica aparente. É possível visualizar esse fenômeno através do crescimento e esferolização de grãos e formação de pescoço entre as partículas da superfície das fibras biomórficas de alumina (Figura 5a).

A sinterização também proporcionou uma maior densificação das fibras cerâmicas, o que se constatou pela redução do diâmetro médio do lúmen celular constituinte dos vasos (Figura 5b).

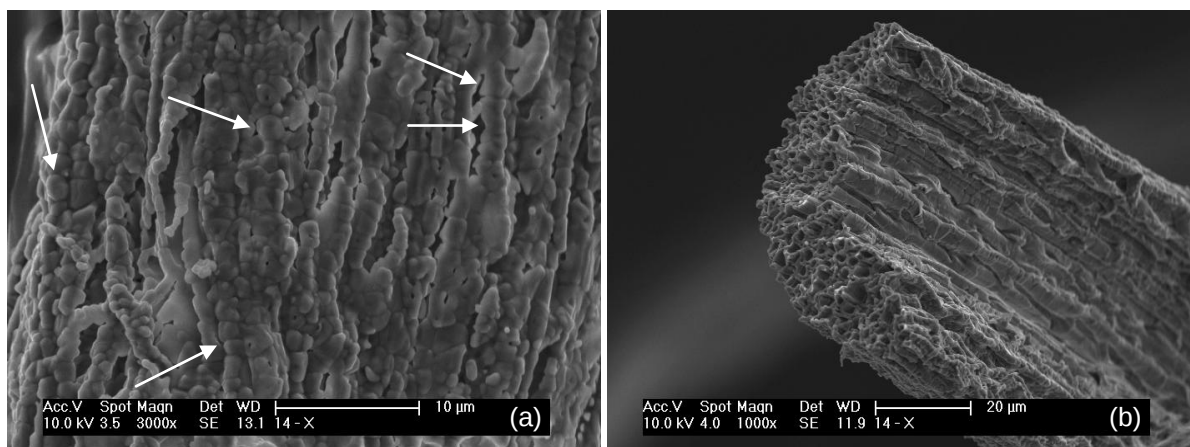


Figura 5. Topografia (a) e seção transversal (b) de fibra biomórfica de alumina convertida a 1550°C. Indicações: partículas sinterizadas na superfície.

CONCLUSÕES

Fibras biomórficas de Al_2O_3 foram obtidas pelo método da biomodelagem, a partir da infiltração de solução saturada de nitrato de alumínio em fibras de sisal e posteriores calcinações em ar. A absorção da solução infiltrante pelas fibras de sisal foi comprovada por resultados de ATG, em que se notou grande perda de massa referente à fração aquosa da solução e à decomposição inicial do nitrato de alumínio.

O material obtido apresentou boa pureza, com teor de aproximadamente 99,8% de alumínio nas fibras calcinadas a 1500°C. Observou-se o predomínio da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas fibras obtidas a 800°C e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas fibras obtidas a 1500°C, sendo a sinterização observada de forma mais expressiva em fibras calcinadas a 1550°C.

A metodologia empregada permitiu a obtenção de fibras cerâmicas avançadas partindo-se de matérias-primas baratas e acessíveis, demonstrando seu potencial mercadológico na produção de tais materiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IPEN pela oportunidade de uso dos laboratórios do CCTM no desenvolvimento deste trabalho e à FAPESP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) **MEYERS, M. A., CHEN, P. Y., LIN, A. Y. M., SEKI, Y.** "Biological materials: Structure and mechanical properties". *Progress in Materials Science*. Vol. 53, p. 1-206. (2008).
- (2) **ANDRADE JR., T. E., RAMBO, C. R., SIEBER, H., MARTINELLI, A. E., MELO, D. M. A.** "Influência da temperatura de infiltração de alumínio gasoso em ligninocelulósicos nas propriedades de Al_2O_3 biomórfica". *Cerâmica*. Vol. 53, p. 74-78. (2007).
- (3) **ANDRADE JR., T.E.** "Produção de alumina biomórfica a partir do sisal e de outros materiais ligninocelulósicos". *Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais*. UFRN, Natal-RN. (2006).
- (4) **RAMBO, C.R.** "Síntese e caracterização de cerâmicas biomórficas". *Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear*. IPEN, São Paulo-SP. (2001).
- (5) **MARTIN, A. R., MARTINS, M. A., MATTOSO, L. H. C., SILVA, O. R. R. F.** "Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1, Vol. 19, p. 40-46. (2009).
- (6) **PACEWSKA, B., KESHR, M.** "Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate". *Thermochimica Acta*. Vol. 385, p. 73-80. (2002).
- (7) **NETO, I. L. da C., MARTINS, F. M.** "Anatomia dos órgãos vegetativos de *agave sisalana* perrine ex en-gelm (agavaceae)". *Revista Caatinga*. Vol. 25, n. 2, p. 72-78. (2012).

BIOTEMPLATED SYNTHESIS OF ALUMINA FROM SISAL FIBERS VIA ALUMINUM NITRATE INFILTRATION

ABSTRACT

Biotemplating is a technique which allows the conversion of biostructures in advanced materials, making use of the nature characteristics. The production of biomorphic alumina fibers from sisal using aluminum chloride solutions and aluminum gas-phase infiltration was reported previously. In the present work, sisal fibers were infiltrated with saturated solution of aluminum nitrate and subsequently calcined at different temperatures. The decomposition of the organic fibers and formation of alumina were determined by thermogravimetric analysis. The microstructure and composition of the biomorphic fibers were analyzed by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry and X-ray diffraction. The sisal morphology was partially reproduced after the conversion process. There was a predominance of γ - Al_2O_3 phase in the fibers calcined at 800°C, α - Al_2O_3 in the fibers calcined at 1500°C and the sintering process was observed more significantly in the fibers calcined at 1550°C.

Key-words: biotemplating; sisal fibers; alumina; infiltration; aluminum nitrate.