

Vidros para o desenvolvimento de nanomateriais e suas aplicações

Glasses for the development of nanomaterials and their applications

RESUMO

Lucas Nascimento Giacobbo
lucasgiacobbo@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Ricardo Schneider
rschneider@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Este trabalho objetivou a otimização do processo de obtenção de matrizes vítreas e os estudos da influência da porosidade, tamanho de partícula e concentração de metal na atividade catalítica de degradação do p-Nitrofenol (PNP). Para a obtenção das matrizes, utilizou-se vidro âmbar dopado com óxido de cobre e Polivinil butiral (PVB), além do recozimento de amostras em forno tubular com tubo de quartzo sob atmosfera redutora. A solução do meio catalítico foi feita a partir de Água destilada, PNP, Borohidreto de sódio (NaBH_4) e NaOH, e os dados obtidos a partir de um coletor de transmitância, fabricado pelo Grupo de Polímeros e Nanoestruturas (Gpan). Obteve-se êxito na construção da matriz a partir do PVB, além da diminuição do tempo de reação ao diminuir a concentração de óxido de cobre em comparação com o trabalho anterior. Os fenômenos de superfície relacionados ao metal, a porosidade da matriz e o tamanho de partícula seriam analisados neste semestre que foi perdido por conta da quarentena.

PALAVRAS-CHAVE: Degradação. p-Nitrofenol. Polivinil butiral.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

ABSTRACT

This work aimed to optimize the process of obtaining vitreous matrices and to study the influence of porosity, particle size and metal concentration on the catalytic degradation activity of p-Nitrophenol (PNP). To obtain the matrices, amber glass doped with copper oxide and polyvinyl butyral (PVB) was used, in addition to the annealing of samples in a tubular oven with a quartz tube under a reducing atmosphere. The solution of the catalytic medium was made from distilled water, PNP, sodium borohydride (NaBH_4) and NaOH, and the data obtained from a transmittance collector, manufactured by the Group of Polymers and Nanostructures (Gpan). It was successful in building the matrix from PVB, in addition to decreasing the reaction time by decreasing the concentration of copper oxide in comparison with the previous work. The surface phenomena related to the metal, the porosity of the matrix and the particle size would be analyzed in this semester that was lost due to the quarantine.

KEYWORDS: Degradation. p-Nitrophenol. Polyvinyl butyral.



INTRODUÇÃO

Todos os dias, o montante de resíduos sólidos urbanos gerados no Brasil chega a aproximadamente 215 mil toneladas, sendo boa parte descartada inadequadamente em aterros controlados e lixões a céu aberto (COSTA et al., 2019). Os materiais orgânicos são degradados naturalmente pelo processo de fermentação, enquanto outros são considerados inertes, ou seja, permanecem inalterados ao longo dos anos como, por exemplo, o vidro.

Apesar de ser considerado inerte, os vidros utilizados em determinadas áreas da indústria contêm elementos tóxicos que podem se tornar um problema ambiental ainda maior quando descartados de forma inadequada (GUO et al., 2020). Em termos econômicos, processos eficientes de separação e reciclagem de resíduos de vidro são de grande interesse, pois poupam uma quantidade substancial de energia que é necessária para o processamento da sílica (GUO et al., 2020).

Além das vantagens no setor de manufatura de produtos de vidro, o reaproveitamento desse material pode ser benéfico tanto em áreas da construção civil quanto em setores da indústria química e biotecnológica. Na engenharia civil, o material pode ser triturado e utilizado para fins estruturais no concreto, não sendo necessários grandes esforços na classificação e na limpeza (GUO et al., 2020). Por ser inerte, em processos químicos o vidro desempenha um papel importante em atividades catalíticas, sendo possível realizar o crescimento de nanopartículas em sua superfície sem influência no desempenho da reação, ao passo que em processos biotecnológicos o material pode ser utilizado, por exemplo, como cama de microrganismos ou esporos cuja eficácia pode ser ajustada através da porosidade das partículas e do modo como são agregadas (YASUDA et al., 2012).

Quando utilizado como suporte de nanopartículas em atividades catalíticas, as partículas de vidro possuem uma ampla maleabilidade com relação à construção de uma matriz que favoreça o sistema. Utilizando o polímero Polivinil butiral (PVB) é possível obter formatos de matriz aproximadamente esféricos, sem a necessidade de efetuar processos de sinterização, resultando em um barateamento operacional relacionado a custos energéticos. Desta forma, em conjunto com técnicas de dopagem e crescimento de nanopartículas metálicas é possível a obtenção de uma matriz de baixo custo e com propriedades que possibilitam a utilização em cartuchos de fluxo contínuo, uma vez que o espaço entre as esferas resulta em um melhor escoamento de fluidos contendo o composto a ser degradado.

Este trabalho é uma continuação do “Síntese de nanopartículas por meio de química verde e pelo processo de *botton-up* aplicadas a reações catalíticas”, apresentado no SEI-SICITE 2019, que verificou a eficácia da utilização de nanopartículas de cobre e níquel na degradação de p-Nitrofenol (PNP) em p-Aminofenol (PAP), baseado na premissa de que a molécula pode ser facilmente reduzida na presença de Borohidreto de sódio (NaBH_4) e um metal em solução (POZUN et al., 2013). Desta forma, objetivou-se a otimização do processo de obtenção das matrizes e os estudos da influência da porosidade, tamanho de partícula e concentração de metal na atividade catalítica de degradação no novo formato de matriz vítrea.

METODOLOGIA

A confecção das matrizes foi feita a partir do resíduo de vidro âmbar. Para a obtenção do tamanho de partícula desejado, inicialmente realizou-se a moagem manual em pilão. Logo em seguida o conteúdo foi submetido à moagem pelo moinho de bolas por aproximadamente 4 horas. Submeteu-se o conteúdo oriundo do processo supracitado a um peneiramento em tela 200 mesh e, logo em seguida, em tela 250 mesh.

Adicionou-se ao pó de vidro obtido anteriormente uma concentração de 2% m/m de óxido de cobre (Cu_2O), seguido de um processo de cozimento em forno a 680°C durante 30 min. Em seguida, gotejou-se PVB em um béquer contendo o pó de vidro dopado aquecido a 60°C , agitando-se de modo a cobrir as gotas de polímero com o material. Deixou-se descansar durante 15 minutos e separou-se as matrizes com um formato aproximado de uma esfera do conteúdo vítreo restante.

Após sucessivas repetições do processo supracitado, separou-se uma alíquota de amostras para ser efetuada a redução do óxido de cobre para cobre metálico, dando origem às nanopartículas metálicas que serão responsáveis por diminuir o tempo de indução da reação de catálise. O processo deu-se através do recozimento das amostras sob atmosfera redutora a 450°C durante 1 hora, com fluxo de gás hidrogênio de 150 ml/min em forno tubular com tubo de quartzo.

Os dados das reações de catálise foram coletados através de um equipamento fabricado pelo Grupo de Polímeros e Nanoestruturas (Gpan), cujo funcionamento básico consiste na captação de sucessivas fotos durante um determinado intervalo de tempo em um ambiente com luminosidade controlada, com espaço para a realização de cinco testes simultâneos.

Para a realização do teste de degradação do PNP, preparou-se uma solução contendo p-Nitrofenol (0,12mM), NaBH_4 (0,0300mol/L) e água destilada em uma proporção de 2:2:1. Além disso, para evitar a rápida degradação do agente redutor, utilizou-se uma pequena fração de NaOH. Os resultados serão interpretados a partir dos dados de transmitância obtidos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Utilizando o equipamento coletor de dados de transmitância, foi possível gerar um vídeo registrando a diminuição gradual da coloração do meio em comparação com o branco, indicando que a reação de redução do PNP a PAP está de fato ocorrendo. As Figuras 1 e 2 abaixo ilustram a diferença entre o início e o final do processo gravado, respectivamente.

Figura 1 – Início do processo de Catálise



Fonte: Do autor.

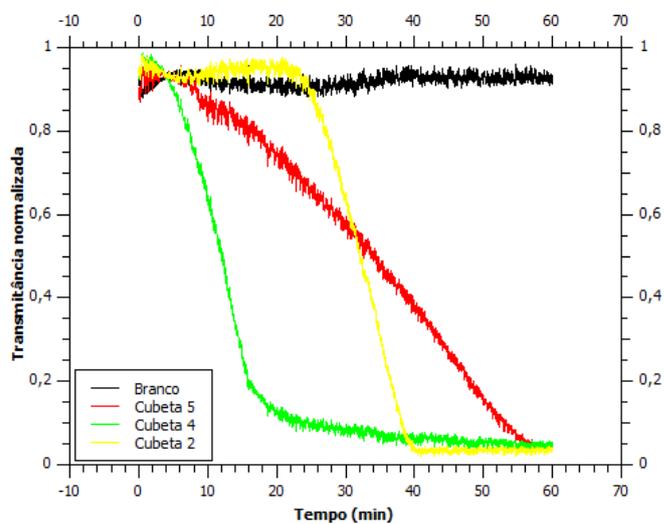
Figura 2 – Final do processo de catálise



Fonte: Do autor.

Os dados obtidos ao longo da reação foram utilizados para a plotagem do gráfico de redução do PNP, ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Transmitância normalizada em função do tempo.



Fonte: Do autor.

O conteúdo presente nas cubetas 2 e 5 correspondem ao vidro dopado com óxido de cobre, enquanto na cubeta 4 o material continha nanopartículas de cobre metálico. Por sua vez, a cubeta 1 corresponde ao branco, enquanto a 3 continha somente água destilada para fins de comparação entre a variação da intensidade luminosa das outras cubetas.

Por se tratar de uma reação em que há grande disparidade entre as concentrações iniciais e finais do PNP e do Borohidreto de sódio, trata-se de uma reação de Pseudo-primeira ordem (POZUN et al., 2013), ou seja, os dados serão analisados somente do ponto de vista da diminuição da concentração de PNP, parâmetro representado pelos dados de transmitância.

Tabela 1 – Quantidade de vidro dopado em cada cubeta.

Cubeta	Nº de matrizes	Peso das matrizes (mg)	Peso total (mg)
5	1	28,2	28,2
4	3	25,7 + 30,1 + 32,3	88,1
2	3	37,6 + 38,7 + 30,5	106,8

Fonte: Do autor.

Tabela 2 – Constante de velocidade aparente.

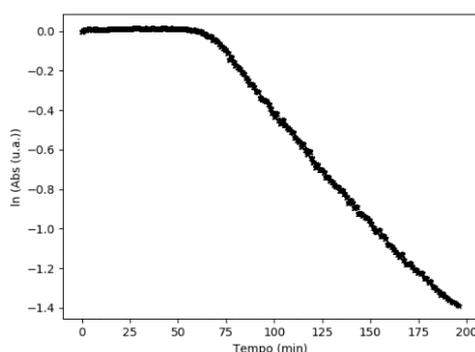
	Cubeta 2	Cubeta 4	Cubeta 5
K_{app} (min ⁻¹)	3,58013	3,95007	1,08705

Fonte: Do autor.

Ao correlacionar as Tabelas 1 e 2 com o gráfico ilustrado pela Figura 3, nota-se que a massa da matriz dopada, independentemente de ter sido submetida ao tratamento térmico com fluxo de hidrogênio, constitui um fator chave para o aumento da constante de velocidade aparente da reação de catálise.

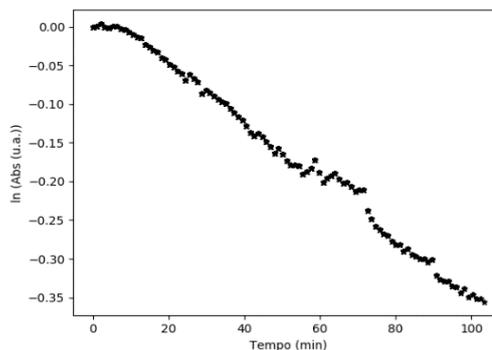
Além disso, é possível observar uma diminuição do tempo de indução entre as cubetas 2 e 4, ou seja, o tempo necessário para que ocorra uma relação de redução do óxido de cobre e crescimento de nanopartículas metálicas que efetivamente irão catalisar a reação quando estiverem em quantidade suficiente para que a degradação de PNP se torne visível através da curva de decaimento.

Figura 4 – Cu₂O a 10% m/m.



Fonte: Do autor.

Figura 5 – Cu⁰ a 10% m/m.



Fonte: Do autor.

Quando comparados com os dados de absorbância obtidos no trabalho anterior, ilustrado nas Figuras 4 e 5, nota-se que há uma diminuição drástica do tempo de reação, acompanhado de uma redução da quantidade de óxido de cobre utilizado na dopagem. Desta forma, chega-se à conclusão que altas concentrações de óxido ou do cobre metálico podem inibir a eficiência da atividade catalítica do sistema, ao contrário do que se pensava no início dos trabalhos.

CONCLUSÕES

Oteve-se sucesso no procedimento de fabricação das matrizes catalíticas a partir do polímero PVB, o qual permitirá uma grande economia de energia e tempo ao trabalho que vem sendo desenvolvido como continuação do “Síntese de nanopartículas por meio de química verde e pelo processo *botton-up* aplicadas a reações catalíticas”. Apesar do êxito em termos de matriz e tempo de catálise, ainda será necessário a realização de testes que incluam variável como porosidade, tamanho de partícula e controle do processo de dopagem, incluindo a compreensão dos mecanismos de superfície que regem a influência da quantidade de óxido de cobre no tempo de reação. Grande parte dos trabalhos faltantes seriam realizados no período correspondente ao semestre que foi perdido por conta da quarentena.

REFERÊNCIAS

COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. de S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 110-116, fev. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718312714>. Acesso em: 03 set. 2020.

GUO, P.; MENG, W.; NASSIF, H.; GOU, H.; BAO, Y. New perspectives on recycling waste glass in manufacturing concrete for sustainable civil infrastructure. **Contruction and Building Materials**, v. 257, out. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061820315841>. Acesso em: 03 set. 2020.

POZUN, Z. D.; RODENBUSCH, S. E.; KELLER, E.; TRAN, K.; TANG, W.; STEVENSON, K. J.; HENKELMAN, G. A. A Systematic Investigation of p-Nitrophenol Reduction by Bimetallic Dendrimer Encapsulated Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry**, 117, 15, abr. 2013. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp312588u>. Acesso em: 03 set. 2020.

YASUDA, K.; KISHIMA, Y.; SAKKA, M.; SAKKA, K. Effect of Pore Size on Performance of Hydrogen Fermentation with Porous Glass Beads. **Journal of Chemical Engineering of Japan, Advance Publication**, mar. 2012. Disponível em:

https://www.jstage.jst.go.jp/article/icej/advpub/0/advpub_12we055/pdf.

Acesso em: 03 set. 2020.