

CONVERSÃO CATALÍTICA DE RESÍDUOS DE LÁTEX EM NANOFIBRAS DE CARBONO¹

Joner Oliveira Alves²
Jorge Alberto Soares Tenório³
Chuanwei Zhuo⁴
Yiannis Angelo Levendis⁵

Resumo

O látex tem sido aplicado em diversos produtos, desde material hospitalar a balões de festas, acarretando em um grande volume de resíduos deste polímero. Neste trabalho foi estudado o reaproveitamento de resíduos de látex como matéria-prima para produção de nanofibras de carbono. Para tanto, amostras de luvas cirúrgicas de látex foram incineradas em um forno elétrico sob uma temperatura de 1.000°C e atmosfera controlada com adições de jatos de O₂ e N₂. O efluente da queima foi submetido a um filtro de SiC e repassado a um segundo forno mantido a 1.000°C. Telas de aço inoxidável AISI 304 foram dispostas no forno secundário para atuarem como catalisador. Partículas de carbono sólido foram formadas na superfície da tela catalisadora. A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para verificar a microestrutura das partículas produzidas. Os resultados mostraram a formação de nanofibras de carbono com comprimentos da ordem de 50 µm e diâmetros entre 80 nm e 200 nm. Outra estrutura formada apresentou características semelhantes da grafita.

Palavras-chave: Látex; Catálise; Combustão; Nanomateriais.

CATALYTIC CONVERSION OF LATEX WASTES INTO CARBON NANOFIBERS

Abstract

The latex has been used in several products, from hospital materials to balloons party, generating a large amount of wastes from this polymer. This study investigated the reuse of waste latex as raw material to produce carbon nanofibers. For this purpose, latex samples from surgical gloves were incinerated in an electric furnace at temperature of 1,000°C, and atmosphere controlled by additions of O₂ and N₂ jets. The combustion effluent was subjected to a SiC filter and transferred to a second furnace maintained at 1,000°C. AISI 304 stainless steel meshes were introduced in the second furnace in order to work as a catalyst. Solid carbon particles were formed on the surface of the metal catalyst. The scanning electron microscopy was used to characterize the microstructure of the produced particles. Results showed the formation of carbon nanofibers with lengths of about 50 micron and diameters in the range of 80 nm-200 nm. Another formed structure has characteristics similar of the graphite.

Key words: Latex; Catalysis; Combustion; Nanomaterials.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Dr. em Eng. Metalúrgica e de Materiais; Prof. do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais (Unileste/MG), Pesquisador da Aperam South America, Brasil.

³ Doutor em Engenharia Metalúrgica, Professor titular, Universidade de São Paulo (USP), Brasil.

⁴ Mestre em Engenharia Mecânica, Doutorando, Northeastern University, EUA.

⁵ Doutor em Engenharia Ambiental, Professor emérito, Northeastern University, EUA.

1 INTRODUÇÃO

O látex é a matéria-prima base para uma série de produtos como adesivos, pneus, luvas descartáveis, preservativos, pisos e revestimentos, impermeabilização de fios e material cirúrgico (tubos intravenosos, seringas, estetoscópios, cateteres e esparadrapos).⁽¹⁾ O látex origina polímeros termofixos, que não podem ser reprocessados de forma direta como os termoplásticos. Sendo assim, a reciclagem destes materiais requer técnicas especiais que demandam investimentos mais elevados.⁽²⁾

A reciclagem energética é um destino rentável para resíduos poliméricos que não possuem meios de reaproveitamento prático ou econômico. Os materiais polímeros possuem elevado conteúdo energético, o valor calórico de 1 kg de resíduo polimérico é comparável ao de 1 L de óleo combustível e superior ao do carvão.⁽³⁾ Sendo assim, uma opção para a destinação final dos resíduos de látex é a combustão com aproveitamento energético. Neste processo, o material é queimado em atmosfera controlada visando a geração de vapor e energia elétrica com baixos índices de poluição. O presente trabalho aborda a conversão catalítica dos gases gerados durante a combustão de resíduos de látex em nanomateriais.

O processo de catálise é definido pela introdução de um componente (catalisador) com o intuito de acelerar uma reação química, sem que este não se transforme ao final da reação. Neste trabalho foi empregada a catálise de transferência de fase (CTF) que consiste na atuação de um agente transferidor para que ocorra reação entre substâncias que se encontram em fases diferentes. O catalisador forma um par iônico com a espécie química da fase aquosa ou sólida, que dessa forma é extraída para a fase orgânica, reagindo com o substrato presente. Os catalisadores mais utilizados para este processo são os metais de transição, óxidos de metais de transição, zeólitos, sílica e alumina.⁽⁴⁾ Um dos métodos de CTF mais utilizados, a deposição química de vapor (*chemical vapor deposition* - CVD) é caracterizada pela reação entre elementos gasosos e a superfície ativa do catalisador. Os catalisadores comumente empregados neste processo são os metais de transição, principalmente Cr, Co, Ni e Fe.^(4,5) As ligas formadas por metais de transição são conhecidas pela atividade catalítica na decomposição de hidrocarbonetos e formação de carbonetos metaestáveis.⁽⁵⁾ Os aços inoxidáveis austeníticos fazem parte destas ligas, uma vez que possuem em sua composição química base elementos como ferro, cromo e níquel.⁽⁶⁾

Produto final deste estudo, os nanomateriais são materiais com graus estruturais na ordem de nanômetros (10^{-9} m).⁽⁷⁾ Em 2010, os produtos que empregam nanotecnologia movimentaram cerca de US\$ 11 trilhões, sendo que US\$ 340 bilhões foram correspondentes apenas aos nanomateriais, como os nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas, nanopartículas de óxidos de metais de transição, nanoemulsões e diferentes tipos de nanocompósitos. Esta classe de materiais deixou de ser alvo apenas dos laboratórios acadêmicos, podendo facilmente ser encontrada em produtos comercializados atualmente, como por exemplo, os catalisadores para automóveis, materiais para gravação magnética e componentes para protetores solares.⁽⁸⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais empregados neste trabalho foram luvas cirúrgicas de látex. A Tabela 1 exibe a composição química deste resíduo.

Tabela 1. Análise química do resíduo empregado (em % de peso)

C	O	H	N	Outros
70,1	19,3	9,3	0,5	0,9

As luvas foram lavadas e manualmente cortadas em pedaços de aproximadamente 20 mm². A Figura 1 exibe uma amostra do material utilizado nos experimentos.



Figura 1. Amostras de luvas cirúrgicas empregadas como matéria-prima.

Um cadinho de cerâmica foi utilizado para inserir 4 g das luvas no sistema. O aparato empregado consiste em dois fornos tubulares em escala laboratorial ligados por um tubo de quartzo. Os fornos possuem capacidade de aquecimento independente e podem atingir 1.100°C. Um desenho esquemático do aparato pode ser visto na Figura 2.

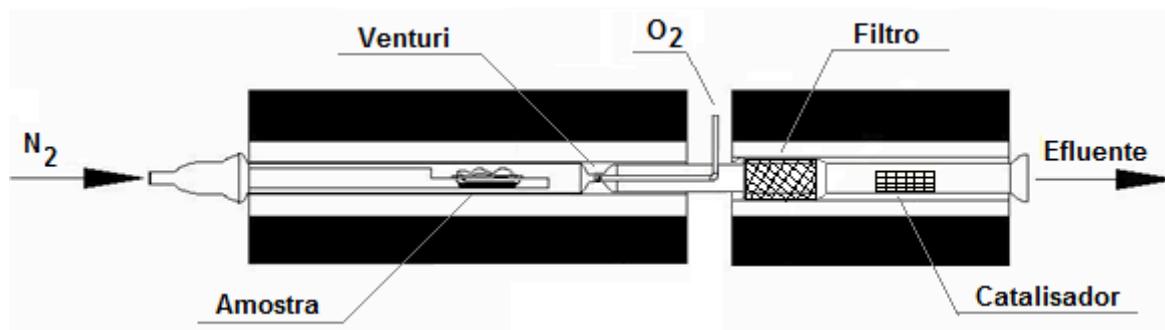


Figura 2. Desenho esquemático do aparato empregado no trabalho.

Visando a ausência inicial de ar, a atmosfera do aparato foi controlada com a adição de nitrogênio na entrada do tubo de quartzo. O cadinho foi inserido no forno primário (pré-aquecido a 1.000°C) juntamente com a adição de jatos de oxigênio, criando uma atmosfera de combustão com 15% de O₂ e 85% de N₂. O produto da queima foi submetido a um filtro de carvão de silício que retém 97% das partículas sub-mícron. O efluente gasoso foi direcionado ao forno secundário mantido a 1.000°C, onde foi colocado o catalisador.

O sistema catalisador empregado neste trabalho consistiu em um aço inoxidável AISI 304, apresentado na forma de uma tela vazada com 157 fios/cm² e diâmetros

de 0,02 mm. A tela foi utilizada como recebida (sem pré-tratamentos), tendo apenas sido realizada a limpeza com acetona antes de cada experimento. A Tabela 2 apresenta a especificação dos componentes de liga para o aço inoxidável 304 de acordo com a norma ASTM E2016.⁽⁹⁾

Tabela 2. Componentes de liga (em % de peso) para o aço inoxidável 304 de acordo com a norma ASTM E2016⁽⁹⁾

Cr	Ni	Mn	Si	N	C	P	S
18,0-20,0	8,0-10,5	≤2,0	≤1,0	≤0,1	≤0,08	≤0,05	≤0,03

Partículas sólidas foram formadas na superfície da tela após os experimentos. Visando uma caracterização destas partículas, partes de diferentes regiões da tela metálica foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Hitachi 4800, com uma tensão de aceleração de 3 kV e distância de trabalho de 8.2 mm. A Figura 3 exemplifica a coleta de material para análise.

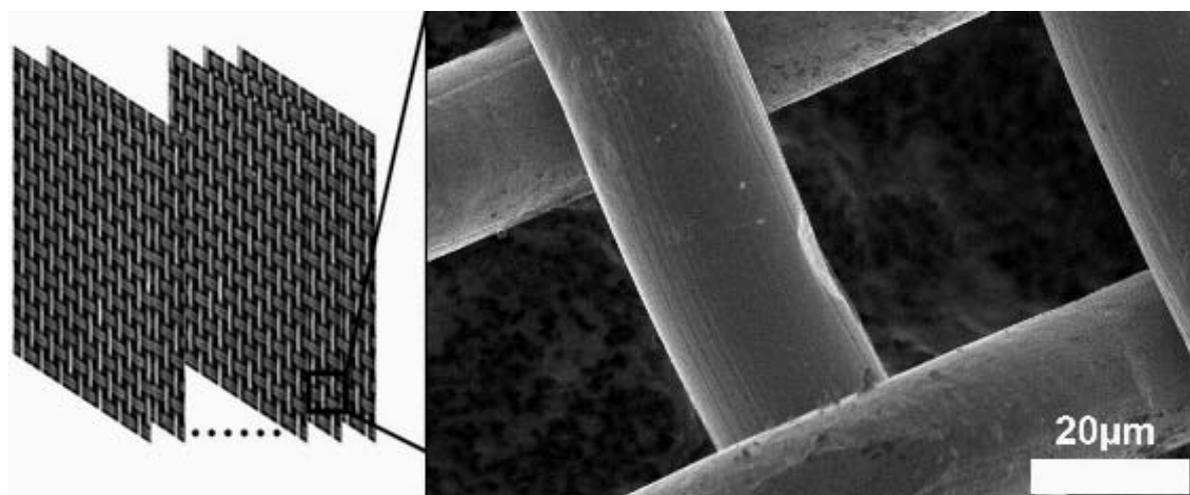


Figura 3. Esquema do sistema de coleta das amostras da tela catalisadora.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais sintetizados a partir dos gases de combustão de luvas cirúrgicas estão exibidos na Figura 4.

As Figuras 4a e 4b exibem uma resolução na qual é possível observar a tela catalisadora ao fundo com as ramificações de materiais impregnados na superfície de um modo não uniforme. Uma alta densidade de emaranhados de fibras foi formada, como mostram as Figuras 4c e 4d. Através de uma análise das imagens obtidas com uma maior magnificação é possível constatar a formação de dois tipos de materiais, as nanofibras de carbono e a grafita.

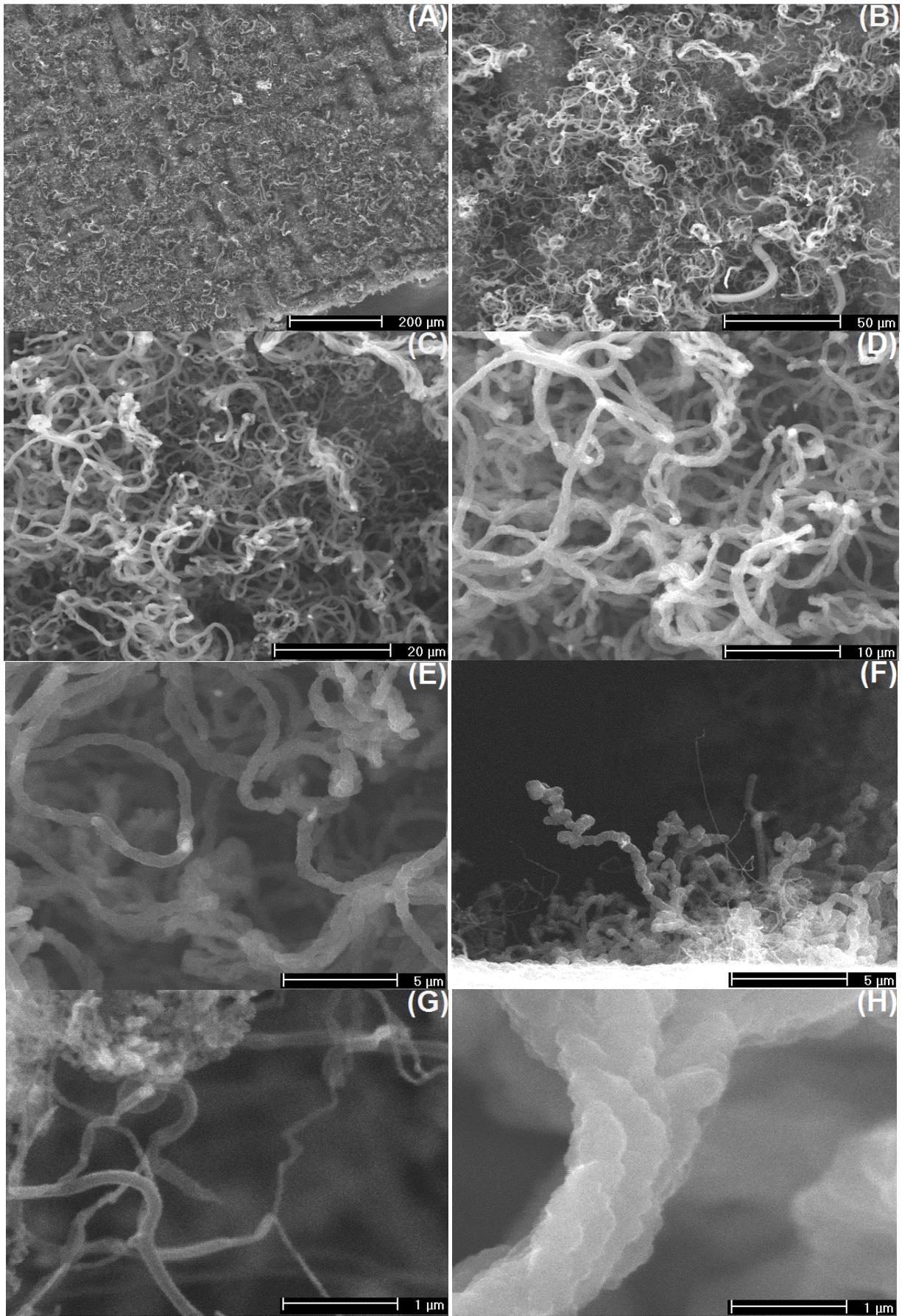


Figura 4. Imagens MEV dos materiais sintetizados a partir das luvas cirúrgicas.

Nanofibras de carbono com comprimentos da ordem de 50 μm e diâmetros entre 80 nm e 200 nm foram formadas, sendo que as Figuras 4e e 4f são as que melhor mostram este fato. Estruturas semelhantes foram relatadas por Vander Wal, Hall e Berger⁽¹⁰⁾ durante a síntese de materiais através de hidrocarbonetos gasosos como matéria-prima e com o emprego do aço inoxidável como catalisador. As nanofibras de carbono são materiais compostos por placas de grafite empilhadas ao longo de um eixo com formato de cone.^(11,12)

Diferentes mecanismos de crescimento baseados em observações experimentais e em cálculos teóricos foram propostos na literatura para explicar a formação e crescimento dos nanomateriais. Entretanto, o mecanismo exato pelo qual os nanomateriais são formados ainda não está completamente estabelecido. Baseando-se na teoria de *Vapor-Liquid-Solid* (VLS) para crescimento de cristais proposta por Wagner e Ellis,⁽¹³⁾ Baker et al.⁽¹⁴⁾ e Baker⁽¹⁵⁾ estudaram o crescimento de fibras de carbono através da decomposição catalítica de fontes de hidrocarbonetos nas superfícies ativas de metais de transição. Durante este processo, os hidrocarbonetos são decompostos em carbono e hidrogênio, seguido por uma difusão do carbono sobre a superfície do metal, até a solução torna-se saturada. A supersaturação da solução resulta na precipitação de partículas sólidas de carbono na superfície do metal.

A combustão das luvas cirúrgicas gerou hidrocarbonetos leves gasosos, principalmente, na forma de metano, etileno, acetileno e benzeno.⁽¹⁶⁾ Estes gases tiveram seu uso como matéria-prima para a produção de nanomateriais investigados, com sucesso, em outros trabalhos realizados no *Combustion and Air Pollution Laboratory* da *Northeastern University* (Boston, USA).⁽¹⁷⁻²¹⁾ Portanto, os hidrocarbonetos gasosos gerados pela queima de resíduos de látex podem ser considerados importantes fontes de carbono para o crescimento de nanomateriais.

Outra estrutura formada apresentou paredes corrugadas, com curvaturas acentuadas e superfícies irregulares (Figuras 4g e 4h). Esta estrutura possui a forma da grafita, uma das formas alotrópicas do carbono, assim como o diamante, fulerenos, fibras e nanotubos. A grafita pode ser encontrada na forma mineral ou obtida sinteticamente através de fontes de carbono.^(22,23)

4 CONCLUSÕES

A superfície do aço inoxidável 304 contém metais de transição como o Cr, Ni e Mn que reagem com os gases gerados pela queima dos resíduos de látex, quebrando os hidrocarbonetos gasosos em $\text{C}_{(\text{sólido})}$ e H_2 . Nas partículas sólidas produzidas foram verificados emaranhados de nanomateriais com comprimentos de cerca de 50 μm e diâmetros entre 20 nm e 200 nm. Portanto, os hidrocarbonetos leves liberados pela queima de resíduos de látex, como as luvas cirúrgicas, podem ser utilizados como fonte de carbono para a produção de nanomateriais, proporcionando uma destinação rentável para estes resíduos. Outra estrutura formada apresentou paredes corrugadas, com curvaturas acentuadas e superfícies irregulares, características da grafita.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento do período do Dr. Joner O. Alves na *Northeastern University* (EUA), e ao suporte financeiro concebido pela Capes (Edital 04/CII-2008 - Rede Nanobiotec-Brasil).

REFERÊNCIAS

- 1 RIPPEL, M. M, BRAGANÇA, F. C. Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 818-826, 2009.
- 2 CAPONERO, J., TENORIO, J. A. S., LEVENDIS, Y. A., CARLSON, J. Emissions from batch combustion of waste tire chips: The afterburner effect. *Energy & Fuels*, v. 17, p. 225-239, 2003.
- 3 SPINACÉ, M. A. S., DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, v. 28, n. 1, 65-72, 2005.
- 4 LUCCHESI, A. M., MARZORATI, L. Catálise de transferência de fase. *Química Nova*, v. 23, n. 5, p. 641-652, 2000.
- 5 HERNADI, K., FONSECA, A., NAGY, J. B., SSKA, A., KIRICSI, I. Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds. *Applied Catalysis A*, v. 199, p. 245-255, 2000.
- 6 ALVES, J. O., TENÓRIO, J. A. S. Emprego do aço inoxidável 304 para a síntese de nanotubos de carbono a partir de resíduos sólidos. In: 66^o Congresso Anual da ABM, São Paulo. Anais... p. 1573-1583, 2011.
- 7 ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. *Química Nova*, v. 30, n. 6, p. 1484-1490, 2007
- 8 PITKETHLY, M. J. Nanoparticles as building blocks. *Nano Today*, v. 36, p. 36-42, 2003.
- 9 ASTM. ASTM E2016 - 06 Standard specification for industrial woven wire cloth. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
- 10 VANDER WAL R. L., HALL L. J, BERGER, G. M. Optimization of Flame Synthesis for Carbon Nanotubes Using Supported Catalyst. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, p. 13122-13132, 2002.
- 11 VIEIRA, R., PHAM-HUU, C., KELLER, N., LEDOUX, M. J. Novos materiais à base de nanofibras de carbono como suporte de catalisador na decomposição da hidrazina. *Química Nova*, v. 26, n. 5, p. 665-669, 2003.
- 12 ZABETTA, E. C., HUPA, M. Gas-born carbon particles generated by combustion: a review on the formation and relevance. Report 05-01, Combustion and Materials Chemistry Group, Process Chemistry Centre, Biskopsgatan8, Finland, 2005.
- 13 WAGNER, R. S., ELLIS, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, v. 4, p. 89-90, 1964.
- 14 BAKER, R. T. K., HARRIS, P. S., THOMAS, R. B., WAITE, R. J. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of Catalysis*, v. 30, n. 1, p. 86-95, 1973.
- 15 BAKER, R. T. K. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*, v. 27, n. 3, p.315-323, 1989.
- 16 ALVES, J. O., ZHUO, C., LEVENDIS, Y. A., TENÓRIO, J. A. S. Analysis and control of light hydrocarbon gases in the pyrolysis-combustion process of several solid wastes. In: 140th TMS Annual Meeting & Exhibition, San Diego - EUA. Proceedings..., 2011.
- 17 ZHUO C., ALVES J. O., TENÓRIO J. A. S., LEVENDIS Y. A. Synthesis of carbon nanomaterials through up-cycling agricultural and municipal solid wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 2922-2930, 2012.
- 18 ALVES J. O., ZHUO C., LEVENDIS Y. A., TENÓRIO J. A. S. Synthesis of nanomaterials using post-consumer PET bottles as raw material. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais, no prelo*, 2012.
- 19 ALVES J. O., ZHUO C., LEVENDIS Y. A., TENÓRIO J. A. S. Catalytic conversion of wastes from the bioethanol production into carbon nanomaterials. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, n. 3-4, p. 433-444, 2011.
- 20 ALVES J. O., ZHUO C., LEVENDIS Y. A., TENÓRIO J. A. S. Microstructural analysis of carbon nanomaterials produced from pyrolysis/combustion of styrene-butadiene-rubber (SBR). *Materials Research*, v. 14, n. 4, p. 499-504, 2011.
- 21 ALVES, J. O. Síntese de nanotubos de carbono através do uso do bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima. In: UNESCO, MBC, RECyT/ MERCOSUL, CNPq. (Org.).

- Nanotecnologia para o mercosul: edição 2010 do prêmio mercosul de ciência e tecnologia. Brasília: UNESCO, 2010, v. 1, p. 57-74.
- 22 TESSONNIER, J-P., ROSENTHAL, D., HANSEN, T.W., HESS, C., SCHUSTER, M.E., BLUME, R., et al. Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures. *Carbon*, v. 47, p. 1779-1798, 2009.
- 23 DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SURIHARA, K., SPAIN, I. L., GOLDBERG, H. A. Graphite fibers and filaments. Berlin: Springer, 1988.