

Síntese, caracterização e aplicações de óxidos nanoestruturados: sistema MgO+Cu

Aluno: Rodolfo Moraes dos Santos Rosa

Orientador: Roberto Ribeiro de Avillez

Introdução

O nanocompostos de óxido de magnésio (MgO) e cobre (Cu) tem sido amplamente estudados ao longo dos tempos, já havendo algumas aplicações para estes. O compósito MgO+Cu visa potencializar essas aplicações e, até mesmo, descobrir novas. As características do compósito, tais como a cinética de formação, a granulometria e a composição das fases formadas, são afetadas pelo método de preparação e o precursor utilizado. Assim como o tratamento térmico, o tempo ao qual o material foi submetido ao tratamento térmico, a concentração dos reagentes e a atmosfera em que o material foi preparado também interferem nas características do material. Para o compósito em questão foi desenvolvido um método para a síntese de um material nanoestruturado formado por MgO e Cu a partir de uma solução contendo nitrato magnésio hidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de cobre hidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e álcool polivinílico (PVA), esse último, usado como agente precursor. O material foi submetido a diferentes condições de tempo e tratamentos térmicos, obtendo-se materiais com morfologias e estruturas diferenciadas. Essas características foram investigadas e diferenciadas por difração de raio-x (DRX) e microscópio eletrônico de varredura (MEV). Diferentes características estruturais e morfológicas proporcionam ao compósito propriedades únicas para serem aplicadas em diversos segmentos tecnológicos.

O processo de corrosão causada pela formação de biofilmes vem sendo estudado ao longo de muitos anos, tendo seu primeiro registro publicado em 1981. Duas décadas depois foi verificada que a corrosão de ferro em solo era causada por bactérias redutoras de sulfato, oxidantes de enxofre e ferrobactérias. Além de causar danos, através do processo de corrosão, às indústrias químicas, petroquímicas, navais, civil, entre outras, a formação de biofilmes também acarreta problemas como a perda da eficiência de equipamentos, redução da capacidade de trocas térmicas e contaminação de águas. Em tubulações, os biofilmes podem acarretar desde a diminuição da velocidade do escoamento de fluidos, decorrente do processo de incrustação nas paredes dos dutos, até a perda de produtos através de vazamentos gerados pela corrosão, gerando, conseqüentemente, impactos ao meio ambiente. [1]

Nanopartículas de materiais naturalmente bactericidas, metais e óxidos metálicos, interagem com bactérias por vários mecanismos. Essas podem interagir diretamente com a célula interrompendo a transferência de elétron através da membrana, perturbando ou penetrando no envelope celular, ou oxidando componentes celulares, ou produzindo produtos secundários que causam danos à célula. [2] O nanocristais de cobre e óxido de magnésio, separadamente, já apresentam bom desempenho como agentes bactericida. Utilizando-se amostras contendo nominalmente Cu metálico numa matriz de MgO puro, obteve-se excelentes resultados para a amostra contendo nominalmente 20% de Cu metálico tratada por 1 hora a uma temperatura de 600°C, onde a amostra mostrou-se 100% efetiva no combate a bactérias redutoras de sulfato (SRB) que causam a biocorrosão de tubulações em ambientes anaeróbicos, como por exemplo, dutos de petróleo.[3]

A obtenção do gás de síntese, gás largamente utilizado na química para produzir compostos orgânicos constituído de hidrogênio e monóxido de carbono, a partir de compostos orgânicos exige o uso de grande quantidade de energia. Essa quantidade pode ser diminuída quando um catalisador é empregado na reação. O composto MgO+Cu contendo nominalmente uma quantidade de 50% de Cu metálico, tratado termicamente sob temperatura de 600° por 2 horas e 40 minutos, foi avaliado como catalisador na reforma a vapor do metanol, tendo um rendimento satisfatório.

Objetivo

O objetivo deste estudo é obter investigar maneiras de produzir o composto MgO+Cu em escala nanométrica sob diferentes condições de temperatura, tempo e atmosfera e de acordo com as características do material formado, estudar a melhor aplicação para o mesmo.

Metodologia

O PVA foi diluído em água destilada, na proporção de 10 g para cada 100mL de água, dentro de um Becker de teflon, aquecido a uma temperatura de 100°C por um período de 2 horas em uma placa aquecedora com agitação magnética. Após esse período uma solução de 100 mL de água destilada contendo 10g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, misturados segundo as proporções estequiométricas desejadas, foi acrescentada a solução de PVA e aquecida na placa por mais 48 horas. Foram preparados materiais contendo nominalmente as seguintes quantidades percentuais de cobre metálico numa matriz de MgO puro: 10, 20, 30, 40 ou 50%. Estes valores são ajustados pela mistura apropriada de quantidades estequiométricas dos nitratos utilizados.

Cu metálico (%)	10%	20%	30%	40%	50%
$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (g)	0,6230446	1,300561	2,040022	2,850327	3,742170
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (g)	9,376955	8,699438	7,959977	7,149672	6,257829

Figural: Quantidades estequiométricas utilizadas de acordo com a quantidade percentual de cobre desejado.

O material foi tratado termicamente em um forno, Forno Tubular Combustol 1200°C ou em um Forno Mufla Grion 1200°C, sob temperaturas de 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C por intervalos de tempo de 15, 30, 60, 100 e 160 minutos, com o objetivo de eliminar o nitrogênio, carbono e hidrogênio, provenientes, respectivamente dos nitratos e do PVA. Esse tipo de tratamento térmico também é necessário para promover mudanças na microestrutura do material, e, portanto, obtê-lo em escala nanométrica.

	Tempo em minutos				
Temperatura: 500°C					
	15	30	60	120	160
Amostra: 10%Cu					

Figura 2: A figura exemplifica o tratamento térmico de amostras contendo um percentual de cobre de 10% sob a temperatura de 500° em diferentes intervalos de tempo. Cada uma destas amostras foi submetida a temperatura de 500° por um dos intervalos de tempo acima mostrados.

As amostras contendo as outras porcentagens em cobre foram tratadas como exemplificado na figura 2. Após o tratamento termico o material foi caracterizado por difração de raio-x (DRX) onde aspectos como as fases presentes com suas respectivas porcentagens e a granulometria foi analisada. Os resultados do DRX foram analisados através do software Topas3.

A avaliação da ação biocida do material foi realizada frente a uma cultura mista de bactérias redutoras de sulfato (BRS) originária do sistema de exploração e produção de petróleo. Essa avaliação foi realizada no Laboratório de Biorrosão da PUC-Rio. Três testes foram realizados: o primeiro com amostras contendo nominalmente quantidades de 10, 20 e 30% de Cu, tratadas termicamente a temperatura de 600°C por um diferentes intervalos de tempo foram testadas simultaneamente. Amostras contendo nominalmente quantidades de 30% de Cu, tratadas termicamente também a temperatura de 600°C e intervalos de tempo de 1 horas e 20 minutos e 2 horas e 40 minutos foram testadas posteriormente. As diferenças entre as amostras foram as quantidades de cobre em cada uma, o período ao qual elas foram submetidas a temperatura de 600°C e o forno em que cada uma foi tratada.

Primeira avaliação biocida				
MgO+Cu 30%Cu 600°C 1 h	MgO+Cu 30%Cu 600°C 2 h 40 min	MgO+Cu 20%Cu 600°C 2 h e 40 min	MgO+Cu 10%Cu 600°C 2 h e 40 min	MgO+Cu 20%Cu 600°C 1 h e 20 min

Figura 3: Amostras avaliadas no primeiro teste com bactérias.

Segunda avaliação biocida	
Mgo+Cu 30%Cu 600°C 2 h e 40 min	MgO+Cu 30% 600°C 2 h e 40 min

Figura 4: Amostras avaliadas no segundo teste com bactérias.

Para estes testes foi utilizada uma metodologia adaptada, baseada no trabalho de Lei Huang et al quando estudaram a ação biocida de MgO com diferentes tamanhos de partículas.[4] O tratamento por choque com os nano compostos foi realizado em frascos

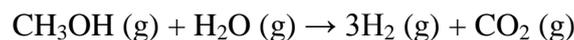
do tipo antibiótico de 50 mL de capacidade contendo uma solução tampão de fosfato previamente preparada. O compósito foi adicionado aos frascos (1ª etapa), solubilizado e após agitação foi realizada a inoculação com culturas mistas de BRS (2ª etapa). Após 24 horas de contato (3ª etapa) foram retiradas alíquotas para inoculações nos kits contendo meio de cultura específico para o grupo microbiano avaliado. Os kits foram incubados em estufa bacteriológica por 28 dias, quando então foi realizada a contagem do número mais provável de células (NMP/mL). Foi realizada alteração do protocolo baseado no artigo de Lei Huang et al. Estabeleceu-se uma concentração de 300 mg/L para cada composto, sendo portanto 0,015 g para os 50 mL da solução de tampão fosfato. A tabela a seguir mostra alguns dados sobre o experimento.

Amostras contendo 20% de Cu	Amostras contendo 30% de Cu
Ínicio: 22/02/2010	Ínicio: 14/06/2010
Micro-organismo avaliado: BRS	Micro-organismo avaliado: BRS
Período de incubação: 24 horas	Período de incubação: 24 horas
Inoculação dos kits: 23/02/2010	Inoculação dos kits: 15/06/2010
Obtenção dos resultados: 23/03/2010	Obtenção dos resultados: 08/07/2010

Figura 5: Dados sobre a avaliação biocida.

O poder catalítico do material também foi investigado através de um teste em um laboratório de química na PUC-Rio. O catalisador foi ativado através da redução com H₂ puro a 250°C por um período de 1 hora com uma vazão de aproximadamente 60mL/min. A reação também realizada a temperatura de 250°C com vazão total de de 90mL/min de CH₃OH/ H₂O 3:1 molar, usando N₂ como gás de arraste. A amostra utilizada neste teste tinha nominalmente 50% de Cu e foi submetida a temperatura de 600°C por um período de 2 horas e 40 minutos.

Reação: Reforma a vapor do metanol (RVM):



Resultados e Discussão

Observou-se uma quantidade considerável de Cu substituindo O Mg na rede cristalina do MgO, por isso nos referimos a esse cristal como sendo (Mg,Cu)O.

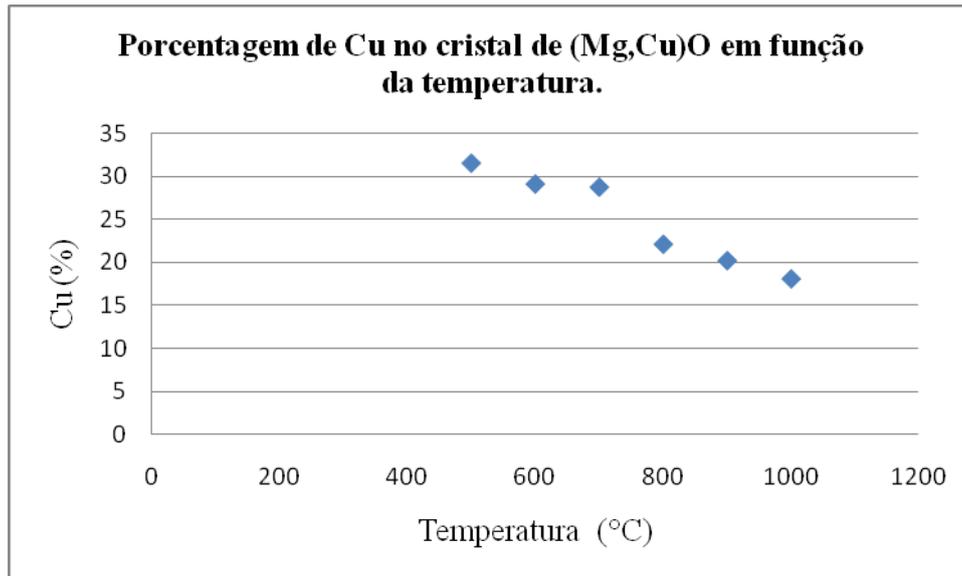


Figura 6: Porcentagem de Cu que substitui o Mg na rede cristalina do MgO em uma amostra contendo nominalmente uma quantidade de 40% de Cu tratada por um período de 15 minutos. A porcentagem de Cu dentro do cristal cai com o aumento da temperatura.

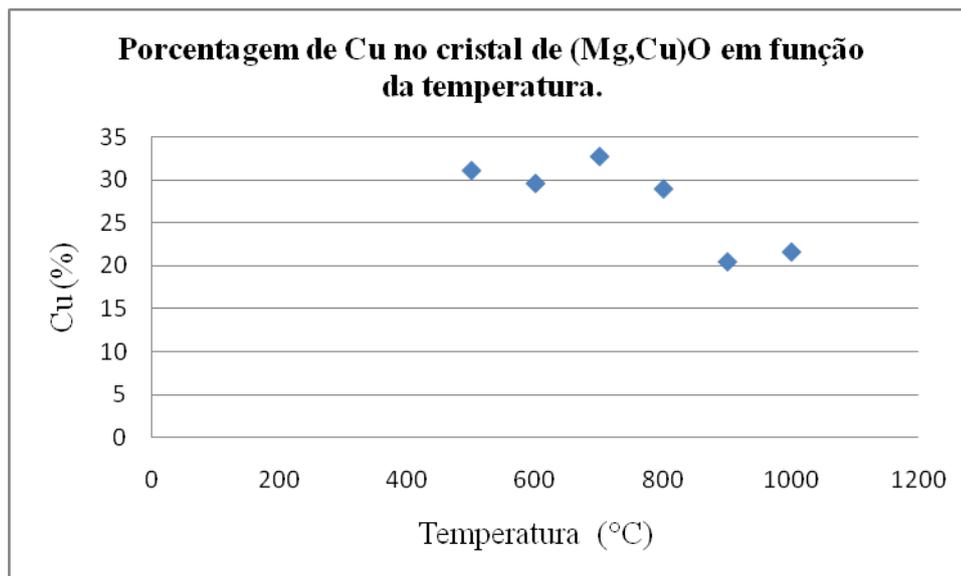


Figura 5: Figura 3: Porcentagem de Cu que substitui o Mg na rede cristalina do MgO em uma amostra contendo nominalmente uma quantidade de 40% de Cu tratada por um período de 30 minutos. A porcentagem de Cu dentro do cristal cai com o aumento da temperatura.

Nota-se, através dos gráficos, que a porcentagem de Cu na rede cristalina do MgO pode ultrapassar 30%. A quantidade de Cu dentro do cristal de MgO provavelmente muda as propriedades deste que será investigada no decorrer desta pesquisa.

A granulometria foi observada e para todas as amostras notou-se o aumento do tamanho do grão com a elevação da temperatura ou/e aumento do período do tratamento termico. As figuras a seguir ilustram o processo de crescimento de grãos:

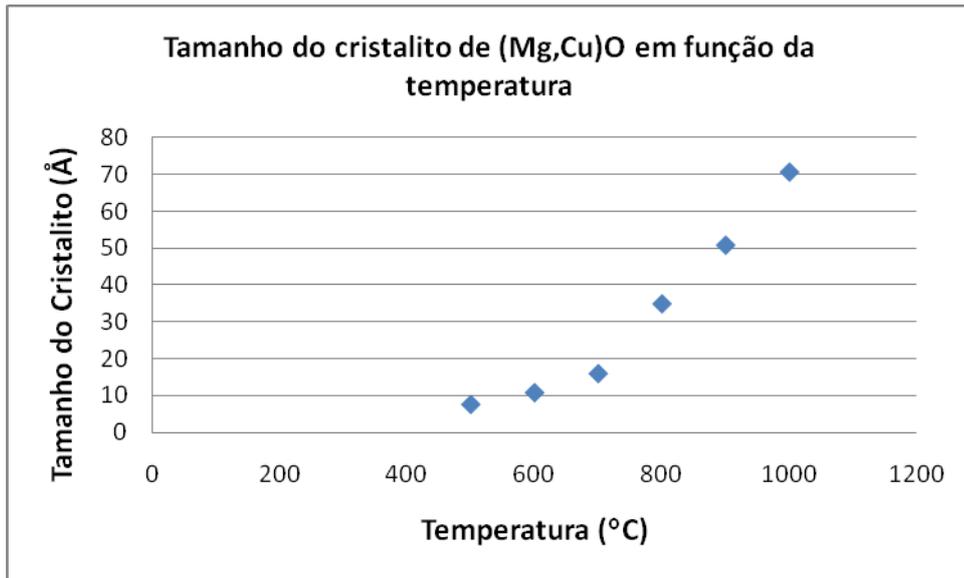


Figura 7: Tamanho do cristalito de (Mg,Cu)O em função da temperatura para uma amostra contendo nominalmente uma quantidade de 40% de Cu tratada por um período de 15 minutos.

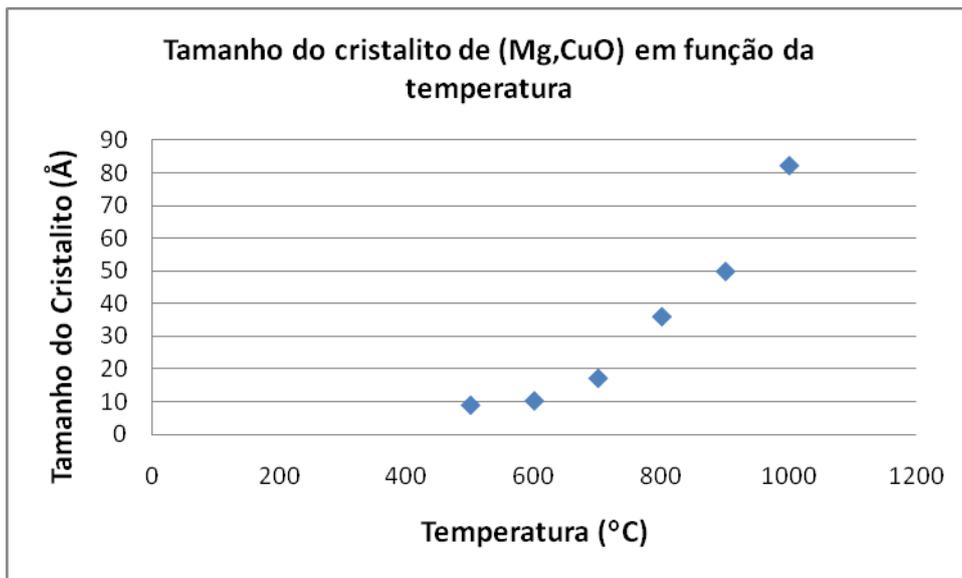


Figura 8: Tamanho do cristalito de (Mg,Cu)O em função da temperatura para uma amostra contendo nominalmente uma quantidade de 40% de Cu tratada por um período de 30 minutos.

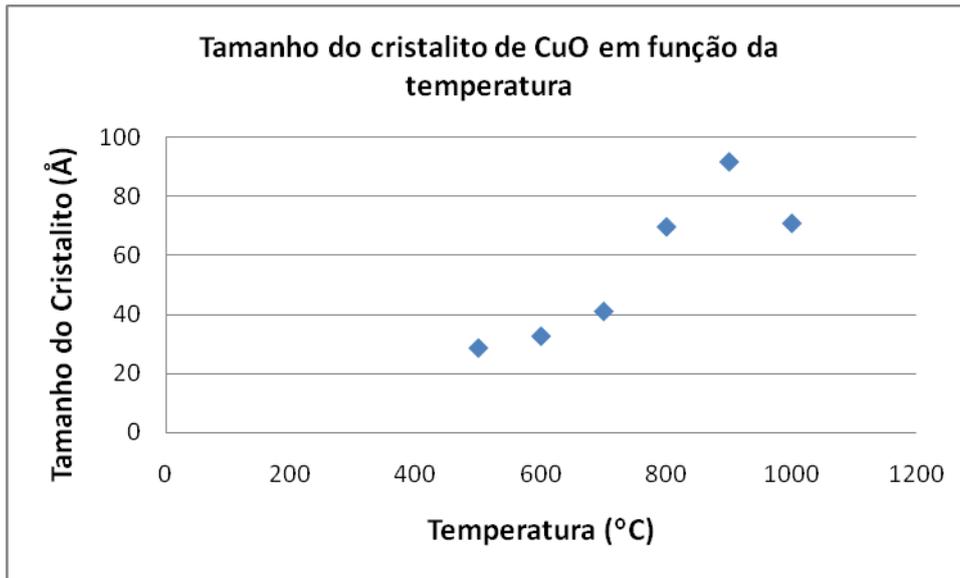


Figura 9: Tamanho do cristalito de CuO em função da temperatura para uma amostra contendo nominalmente uma quantidade de 40% de Cu tratada por um período de 15 minutos.

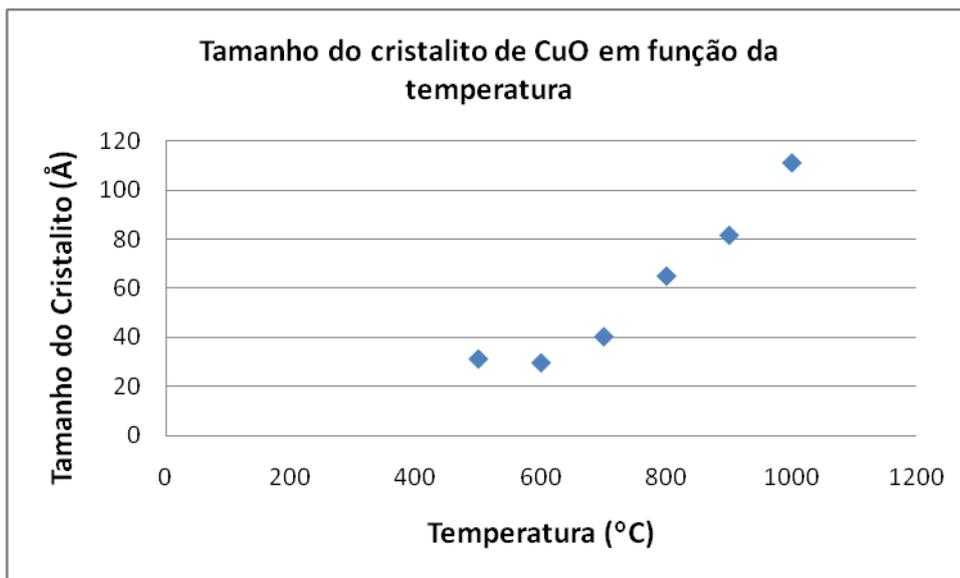


Figura 10: Tamanho do cristalito de CuO em função da temperatura para uma amostra contendo nominalmente uma quantidade de 40% de Cu tratada por um período de 30 minutos.

A fase Cu somente foi encontrada quando se utilizou o forno tubular, sendo este totalmente oxidado quando foi utilizado o forno mufla. Além das fases Cu, CuO e (Mg,Cu)O, também verificou-se a presença das fases Cu₂O e Mg₂CuO₃, esta última encontrada em amostras cujo tratamento termico foi acima de 900 °C.

A morfologia do material e a composição do material foram investigadas utilizando-se MEV.

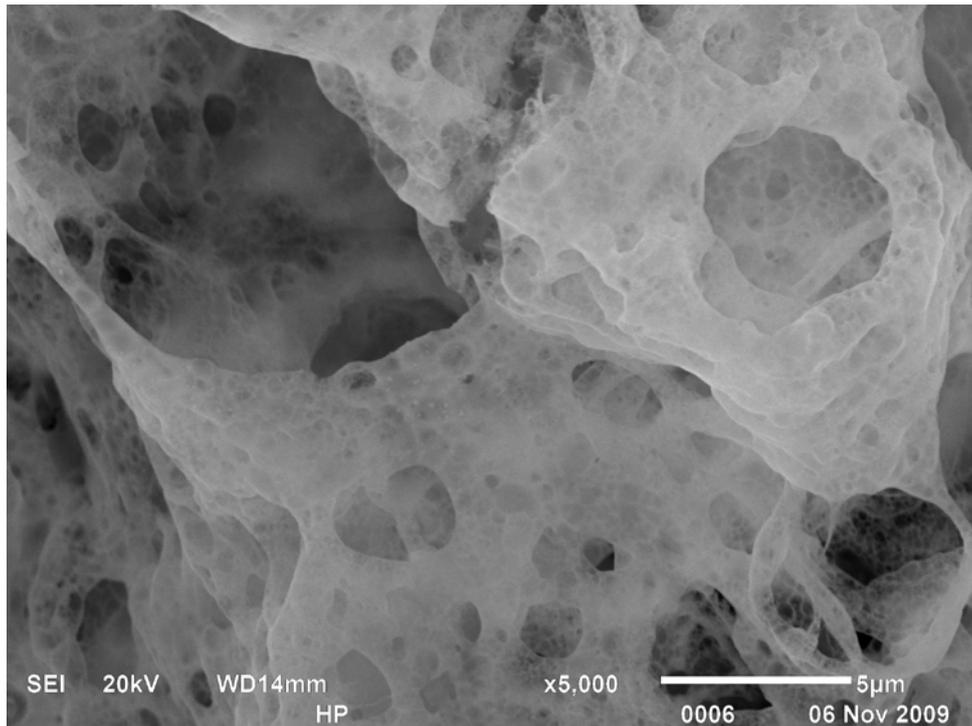


Figura 11: Imagem obtida por MEV de uma amostra contendo nominalmente 20% de Cu.

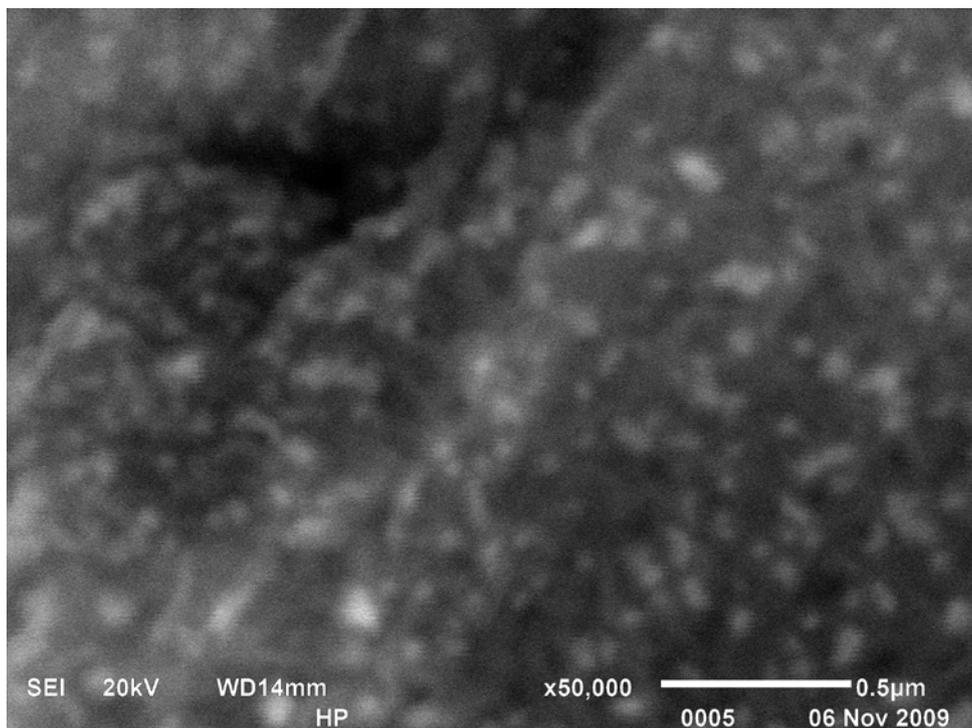


Figura 12: Imagem obtida por MEV de uma amostra contendo nominalmente 20% de Cu.

Na avaliação biocida, entre as amostras testadas, a que continha nominalmente a quantidade de 20% de Cu tratada a 600°C por 1 hora e 20 minutos causou 100% de eliminação efetiva de células BRS. As demais amostras também apresentaram um bom resultado proporcionando a redução do número de células. No segundo teste a amostra contendo nominalmente 30% de Cu e tratada pelo período de 1 hora e 20 minutos mostrou-se mais efetiva que a amostra tratada por um período de 2 horas e 40 minutos.

No primeiro teste a concentração inicial de células viáveis era $2,3 \times 10^3$ NMP/mL e no segundo teste esse número era $4,3 \times 10^5$ NMP/mL.

	MgO+Cu 30% Cu 600°C 1 h	MgO+Cu 30% Cu 600°C 2 h 40 min	MgO+Cu 20% Cu 600°C 2 h e 40 min	MgO+Cu 10% Cu 600°C 2 h e 40 min	MgO+Cu 20% Cu 600°C 1 h e 20 min
Quantidade de células viáveis após a contagem.	$3,0 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-1}$	ND

Figura 13: resultados quantitativos do número de células viáveis de BRS após a aplicação das amostras do primeiro teste.

	MgO+Cu 30% Cu 600° 1 h e 20min	MgO+Cu 30% Cu 600°C 2 h 40 min
Quantidade de células viáveis após a contagem	7,5	$1,8 \times 10^3$

Figura 14: resultados quantitativos do número de células viáveis de BRS após a aplicação das amostras do segundo teste.

O compósito apresentou comportamento catalítico satisfatório na reação de reforma a vapor do metanol.

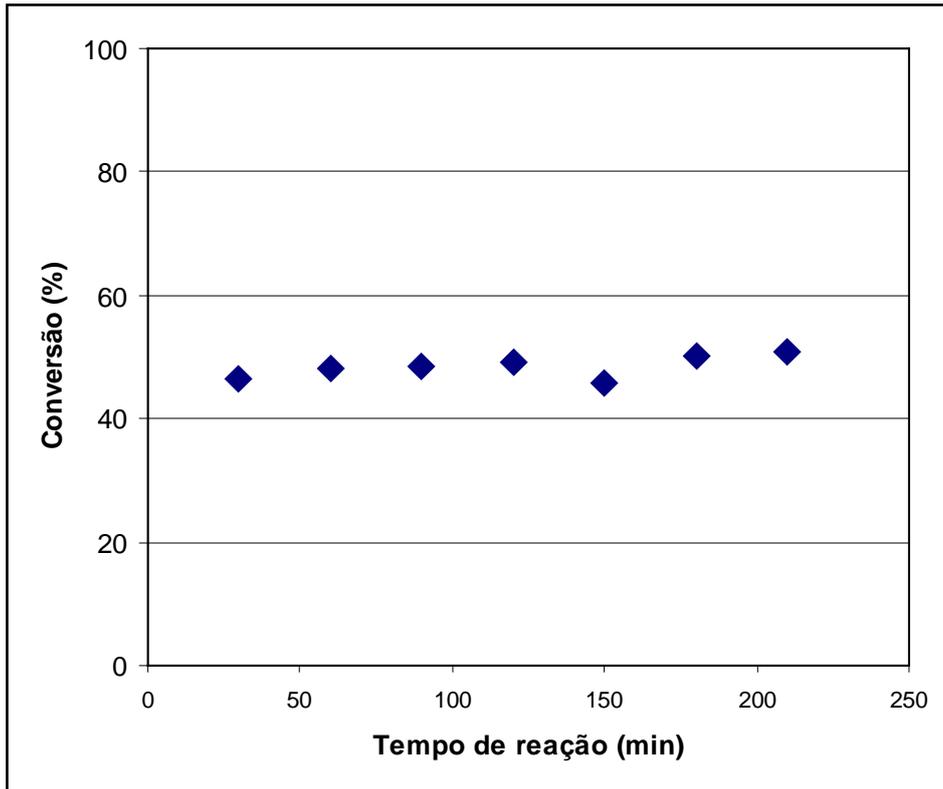


Figura 15: Conversão do metanol em função do tempo de reação.

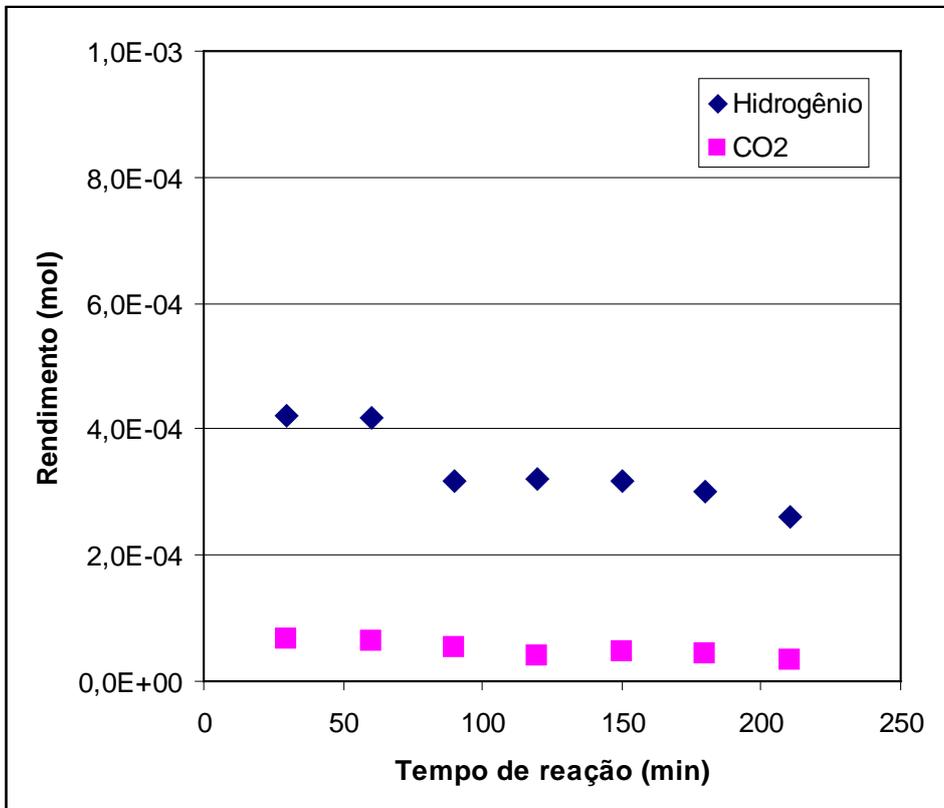


Figura 16: Rendimento dos produtos da reação em função do tempo.

A amostra se mostrou ativa para a reação de RVM no período de tempo estudado, no entanto, após uma hora de reação, uma queda no rendimento de H₂ foi observada. Após essa queda o rendimento parece ficar estável até aproximadamente 180 minutos de reação, depois desse tempo a queda continua a acontecer. O rendimento em CO₂ mostrou um perfil semelhante ao H₂.

Conclusão

Foi verificado que o o método de síntese do material é eficiente e proporciona a ao mesmo material propriedades diferentes com inúmeras aplicações tecnológicas que continuarão a serem investigadas.

O nanocristais de cobre e óxido de magnésio, separadamente, já apresentam bom desempenho como agentes bactericida. Utilizando-se amostras contendo nominalmente Cu metálico numa matriz de MgO puro, obteve-se excelentes resultados para a amostra contendo nominalmente 20% de Cu metálico tratada por 1 hora e 20 minutos a uma temperatura de 600°C, onde a amostra mostrou-se 100% efetiva no combate a bactérias redutoras de sulfato (SRB) que causam a biocorrosão de tubulações em ambientes anaeróbicos, como por exemplo, dutos de petróleo.

O potencial catalítico do material foi verificado, e este continuará a ser investigado com o objetivo de potencializar esta propriedade.

Agradecimentos:

Agradecemos ao Dr. Valter Cravo, Laboratório de Biocorrosão, pelos ensaios de ação biocida e ao Dr. Johnny Huerta Flores pelo ensaio catalítico.

Referências

- (1) Torres, Eduardo da Silva. Cinética de parâmetros microbiológicos na formação de biofilmes. Rio de Janeiro, 2001. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de processos químicos e bioquímicos). Escola de química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- (2) Qilin Li, Shaily Mahendra, Delina Y. Lyon, Lena Brunet, Michael V. Liga, Dong Li, Pedro J.J. Alvarez. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. Hueston, maio 1998. ScienceDirect. Disponível em: Acesso em: 20 maio 2010.
- (3) T. Haile, G. Nakhla, E. Allouche, S. Vaidya. Evaluation of the bactericidal characteristics of nano-copper oxide or functionalized zeolite coating for bio-corrosion control in concrete sewer pipes. Ontario, julho 2009. Corrosion Science: Acesso em: Disponível em: 20 maio de 2010.
- (4) Lei Huang, Dian-Qing Li, Yan-Jun Lin, Min Wei, David G. Evans, Xue Duan. Controllable preparation of Nano-MgO and investigation of its bactericidal properties. Pequim, setembro 2004. Beijing University of Chemical Technology: Acesso em: Disponível em: abril 2010.