

Transformação de garrafas de vidro recicladas em materiais porosos multifuncionais para a catálise heterogênea

Gustavo Borlina Basso

Coorientador: Guilherme Lenz

Orientador: Prof. Dr. Danilo Manzani

IQSC/USP

borlinagustavo@usp.br

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de pastilhas porosas à base de vidro silicato proveniente de resíduos sólidos urbanos para o crescimento de nanopartículas de cobre (CuNPs) e aplicação em catálise heterogênea da redução do p-nitrofenol pelo BH_4^- . Nestes materiais, o vidro foi a própria fonte de cobre e suporte para as CuNPs e o vidro borofosfato utilizado para extração do cobre do vidro silicato. A porosidade das pastilhas foi obtida por por fluxo viscoso. Estes materiais foram caracterizados por diversas técnicas analíticas.

Métodos e Procedimentos

Inicialmente, as garrafas azuis de vidro silicato foram higienizadas, quebradas e trituradas a pó fino e peneiradas em diferentes granulometrias, em peneiras de aço inox com granulometrias: $> 106 \mu\text{m}$; $106 \mu\text{m} > x > 53 \mu\text{m}$; $53 \mu\text{m} > x > 25 \mu\text{m}$; e $< 25 \mu\text{m}$.

A síntese de vidro fosfato por meio do método de fusão-resfriamento de NaH_2PO_4 anidro em forno mufla a 1000°C por 60 min. Posteriormente o material fundido foi vertido à temperatura ambiente e macerado, tornando-se um pó fino.

Os primeiros testes de sinterização foram realizadas com o vidro da garrafa (silicato) da granulometria de $53 \mu\text{m} > x > 25 \mu\text{m}$ em um forno tubular horizontal e em um cadinho de alumina variando o tempo de sinterização (em

minutos: 10, 20, 40, 60, 120, 180 e 240) mantendo a temperatura de 600°C . Para os compactos contendo vidros fosfatos foi feito uma proporção de 20 e 40% em massa de vidro fosfato mantendo todos os outros parâmetros, variando apenas as temperaturas de sinterização (620 , 640 , 660 , 680 e 700°C) e mantido o tempo em isotermas de 10 min.

Para avaliar a porosidade destes compactos, estes foram pesados antes e após serem mergulhados em soluções de álcool isopropílico 99,9% por intervalos de 40 min. Ambos os vidros (silicato e fosfato) foram caracterizados por meio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), espectroscopia Raman. Já para o vidro silicato foi necessário mais caracterizações, como uma DTP (Distribuição de Tamanho de Partícula), fluorescência de raio-X e espectroscopia UV-Vis.

Por fim, a avaliação da atividade catalítica dos compactos foi feita por meio da redução de $0,12 \text{ mM}$ de p-nitrofenol em um meio aquoso, contendo 3 mM de borohidreto de sódio em um UV-Vis onde foi analisada a absorbância em 400 nm em função do tempo.

Resultados

Referente às caracterizações, a partir da DTP, escolheu-se a granulometria $53 \mu\text{m} > x > 25 \mu\text{m}$ para as sinterizações, uma vez que se apresenta como menor granulometria com tamanhos de partícula mais uniformes. A

fluorescência de raio-X foi necessária para determinar a composição química do vidro silicato, sendo o dado mais importante a porcentagem de cobre, em mols, no vidro ($0,16 \pm 0,1\%$), mesmo com a baixa concentração é possível observar a absorbância típica dos complexos de Cu^{2+} por meio do UV-Vis. A seguir, foi realizado o DSC para determinar a temperatura ideal de sinterização por fluxo viscoso, tendo em vista que o processo deve ser realizado em temperaturas maiores que ambas as temperaturas de transição vítrea.

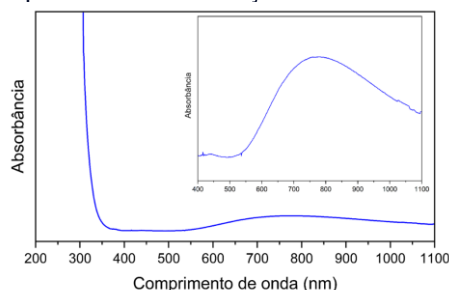


Figura 1 - Espectro UV-Vis do vidro silicato

As primeiras sinterizações teste foram feitas apenas com vidros silicatos para determinar condições e parâmetros para as sinterizações com os vidros fosfato.

Os ensaios de porosidade, comprovaram que a porosidade segue a tendência de ser inversamente proporcional à composição de vidro fosfato, tempo e temperatura de sinterização, sendo a amostra com vidro fosfato de maior porosidade a de 20% sinterizada por 10 min sob 640°C (28,49%). As amostras com maior porosidade no teste de absorção de álcool foram escolhidas para os testes em catálise.

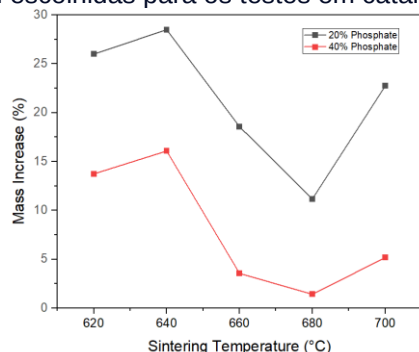


Figura 2 - Variação de massa dos compactos frente ao álcool isopropílico

No entanto, ao realizar a catálise, a reação não prosseguiu em nenhum dos compactos, muito provavelmente à baixa concentração de cobre, uma vez que após 2h o processo de indução ainda não havia sido finalizado.

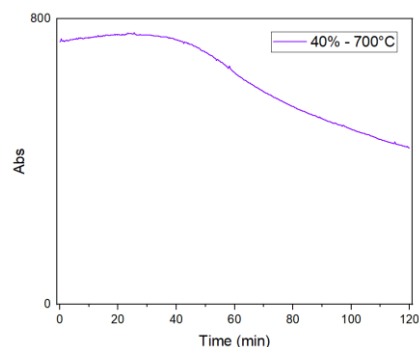


Figura 3 - Espectro UV-Vis da catálise

Conclusões

O método de sinterização proposto para a produção de pastilhas de vidro silicato-fosfato permitiu a obtenção de materiais porosos com procedimento simples, com base nas caracterizações realizadas. Entretanto, devido a baixa concentração de Cu nos vidros, a aplicação das pastilhas como catalisadores na redução do p-nitrofenol pelo BH4- resultou em longos tempos de indução. Ações como a adição suplementar de Cu as pastilhas será investigada no futuro.

Referências

- [1] LENZ, G. F. *et al.* Self-supported copper (Cu) and Cu-based nanoparticle growth by bottom-up process onto borophosphate glasses. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 11, p. 6635–6646, 2017.
- [2] PEREIRA, A. J. *et al.* Facile Shape-Controlled Fabrication of Copper Nanostructures on Borophosphate Glasses: Synthesis, Characterization, and Their Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 22, p. 12265–12272, 9 jun. 2016.