

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

**Aluno: Rodolfo Moraes dos Santos Rosa**

**Orientador: Roberto Ribeiro de Avillez**

### **Introdução**

Este trabalho tem por objetivo dar continuidade a pesquisa do compósito formado pelos óxidos nanoestruturados de óxido de magnésio (MgO) e cobre (Cu). O nanocomposto 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 raios-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 elétrons através da membrana, perturbando ou penetrando no envelope celular, ou oxidando componentes celulares, ou produzindo produtos secundários que causam danos à célula. [2] Os nanocristais de cobre e óxido de magnésio, separadamente, já apresentam bom desempenho como agentes bactericidas. 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. Este foi inserido dentro de um Becker de vidro, contendo água destilada. Esse sistema foi posto em uma placa aquecedora, com agitação magnética, a temperatura de 100°C, por um período de 2 horas. Após esse período uma solução de 100 mL de água destilada contendo 10g de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 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 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (g)	0,6230446	1,300561	2,040022	2,850327	3,742170
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (g)	9,376955	8,699438	7,959977	7,149672	6,257829

Figura 1: 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 o material foi caracterizado por difração de raio-x (DRX) onde aspectos como as fases presentes com suas respectivas porcentagens, e a granulometria foram analisados. 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 redultoras 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.

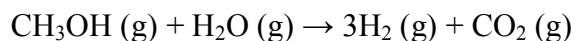
Para estes testes foi utilizada uma metodologia adaptada, baseada no trabalho de Lei Huang et al quando estudaram a ação biocida de MgO com diferentes tamanhos de partículas.[4] O tratamento por choque com os nano compostos foi realizado em frascos do tipo antibiótico de 50 mL de capacidade contendo 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 uma laboratório de química na PUC-Rio. O catalisador foi ativado através da redução com H<sub>2</sub> 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 CH<sub>3</sub>OH/ H<sub>2</sub>O 3:1 molar, usando N<sub>2</sub> 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

A variação das quantidades das fases Mg(Cu<sub>2</sub>O), Cu e Cu<sub>2</sub>O, em função do tempo em que as amostras ficaram submetidas ao tratamento térmico para amostras contendo, nominalmente, 10% e 40%, em Cu metálico. Para as amostras contendo, nominalmente 10% em Cu metálico, foram escolhidas as amostras tratadas a 500°C e 600°C, e para as amostras contendo, nominalmente, 40% , os temperaturas de tratamento escolhidas foram de 600°C e 800°C.

As amostras de 40% foram tratadas em um forno do tipo mufla, onde o ambiente de tratamento forneceu subsídios necessários para que todo o Cu metálico fosse oxidado, por isso não existe a fase Cu nessas amostras.

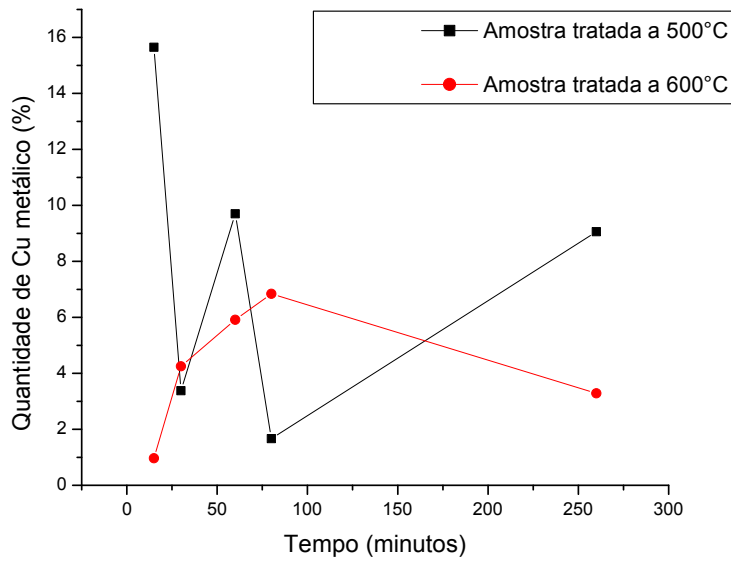


Figura 6: Porcentagem de Cu presente nas amostras tratadas a 500°C e 600°C, contendo, nominalmente, 10% de cobre metálico.

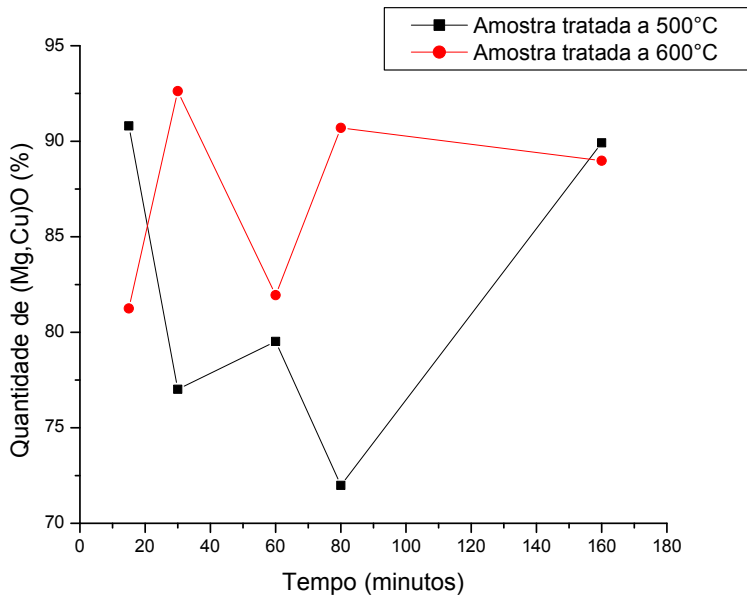


Figura 7: Porcentagem de Mg(Cu,O) presente nas amostras tratadas a 500°C e 600°C, contendo, nominalmente, 10% de cobre metálico.

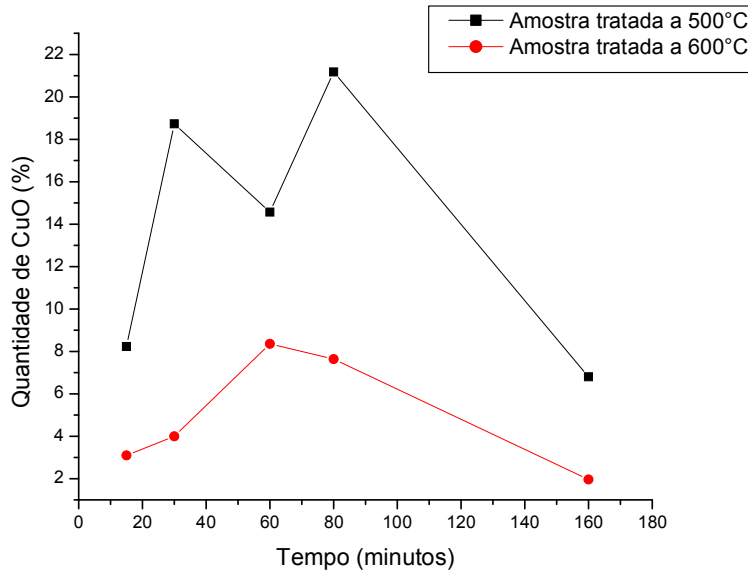


Figura 8: Porcentagem de  $Mg(Cu,O)$  presente nas amostras tratadas a 500°C e 600°C, contendo, nominalmente, 10% de cobre metálico.

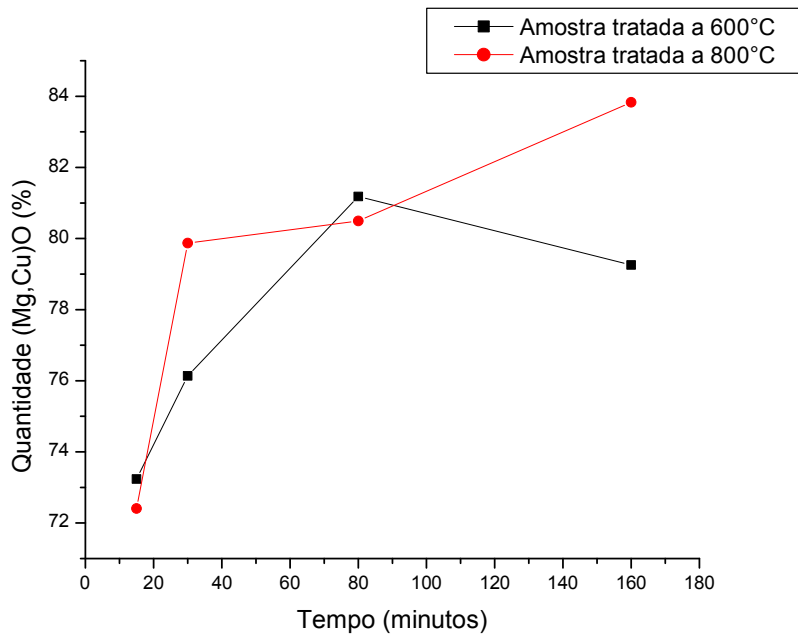


Figura 9: Porcentagem de  $(Mg,Cu)O$  presente nas amostras tratadas a 600°C e 800°C, contendo, nominalmente, 40% de cobre metálico.

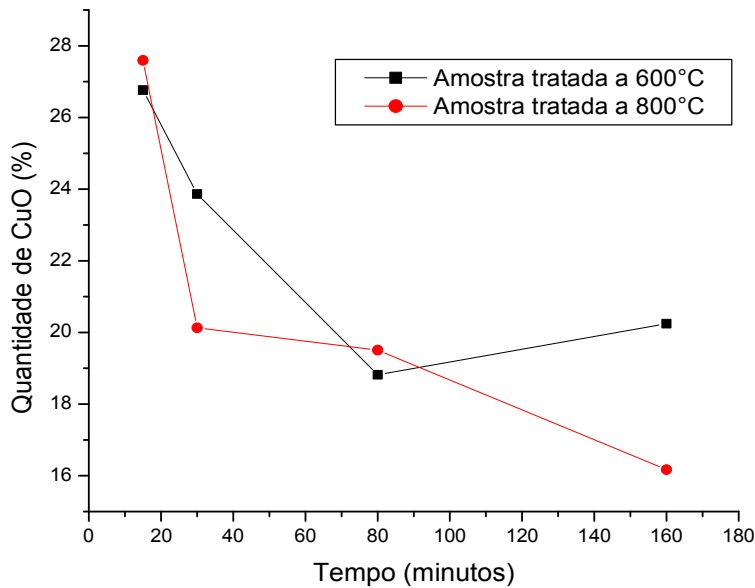


Figura 10: Porcentagem de CuO presente nas amostras tratadas a 600°C e 800°C, contendo, nominalmente, 40% de cobre metálico.

Observou-se que há considerável quantidade de CuO ocupando posições substitucionais na cadeia cristalina do MgO, por isso nos referimos a esse cristal como sendo (Mg,Cu)O. Os gráficos a seguir mostram a porcentagem de CuO dentro da cadeia cristalina do MgO.

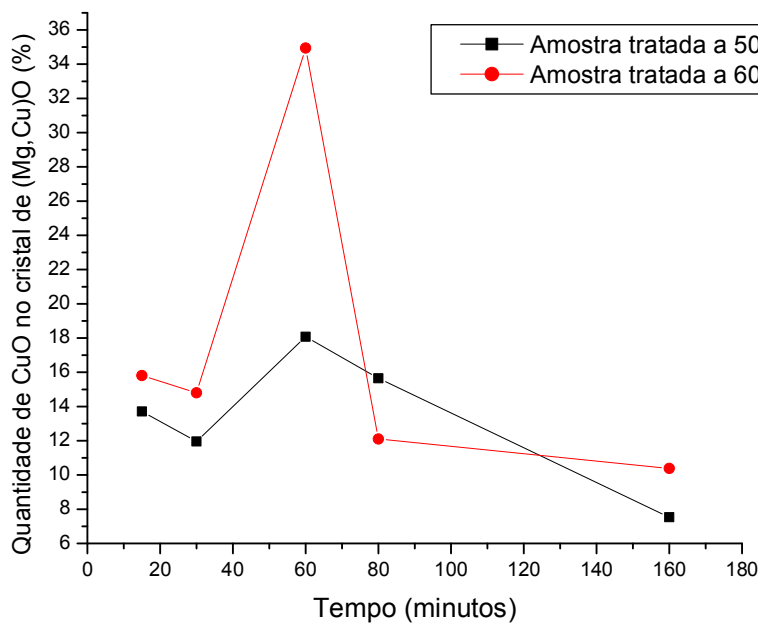


Figura 11: Quantidade de CuO presente dentro da cadeia de (Mg,Cu)O em função do tempo em que a amostra esteve submetida ao tratamento térmico, para amostras contendo, nominalmente, 10% de Cu metálico e tratada a 500°C e 600°C.

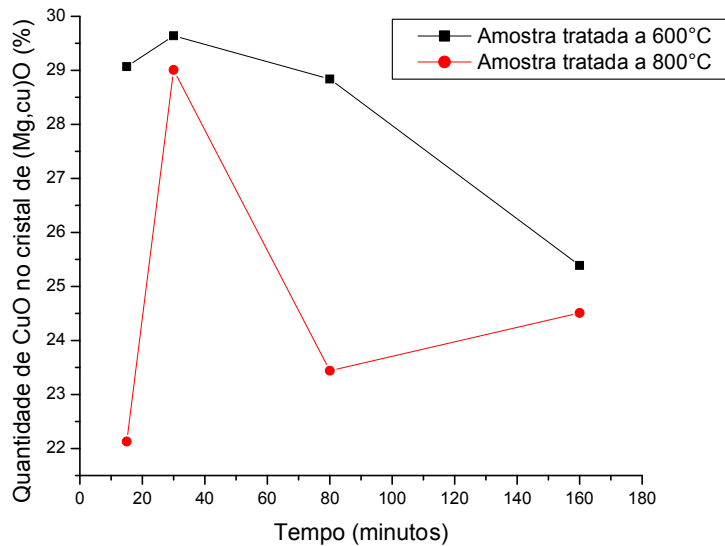


Figura 12: Quantidade de CuO presente dentro da cadeia de (Mg,Cu)O em função do tempo em que a amostra esteve submetida ao tratamento térmico, para amostras contendo, nominalmente, 40% de Cu metálico e tratada a 600°C e 800°C.

Observando-se os gráficos pode-se perceber que a concentração de CuO dentro da cadeia cristalina do (Mg,Cu)O, varia para mais ou para menos, de acordo com o tempo de tratamento térmico ao qual a amostra foi submetida. É fácil perceber que as maiores concentrações de CuO na cadeia do (Mg,Cu)O é maior quando o tratamento térmico dura em torno de 80 minutos. Também percebe-se que após esse período o CuO difunde-se para fora da cadeia do (Mg,Cu)O.

Os gráficos a seguir mostram a variação do tamanho do grão das fases formadas em função do tempo de tratamento térmico ao qual as amostras foram submetidas.

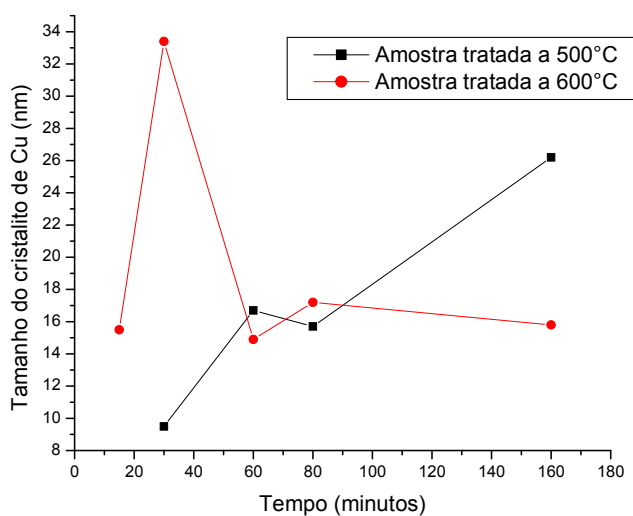


Figura 13: Tamanho do cristalito de Cu em função do tempo em que a amostra esteve submetida ao tratamento térmico para uma amostra contendo, nominalmente, 10% de Cu metálico e tratada a 500°C e 600°C.

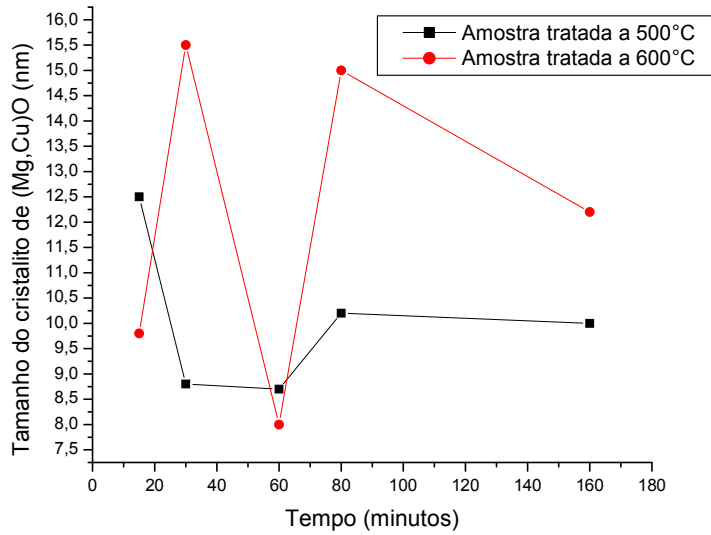


Figura 14: Tamanho do cristalito de (Mg,Cu)O em função do tempo em que a amostra esteve submetida ao tratamento térmico para uma amostra contendo, nominalmente, 10% de Cu metálico e tratada a 500°C e 600°C.

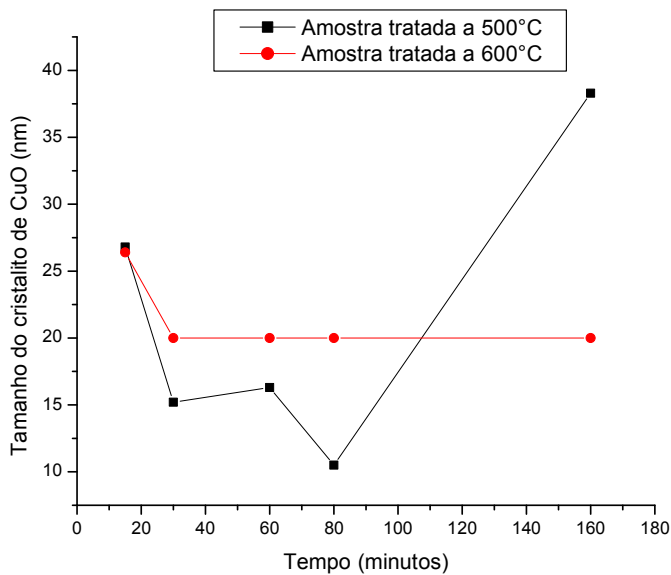


Figura 15: Tamanho do cristalito de (Mg,Cu)O em função do tempo em que a amostra esteve submetida ao tratamento térmico para uma amostra contendo, nominalmente, 10% de Cu metálico e tratada a 500°C e 600°C.

A fase Cu somente foi encontrada quando utilizou-se 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 Cu<sub>2</sub>O e Mg<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, está 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.

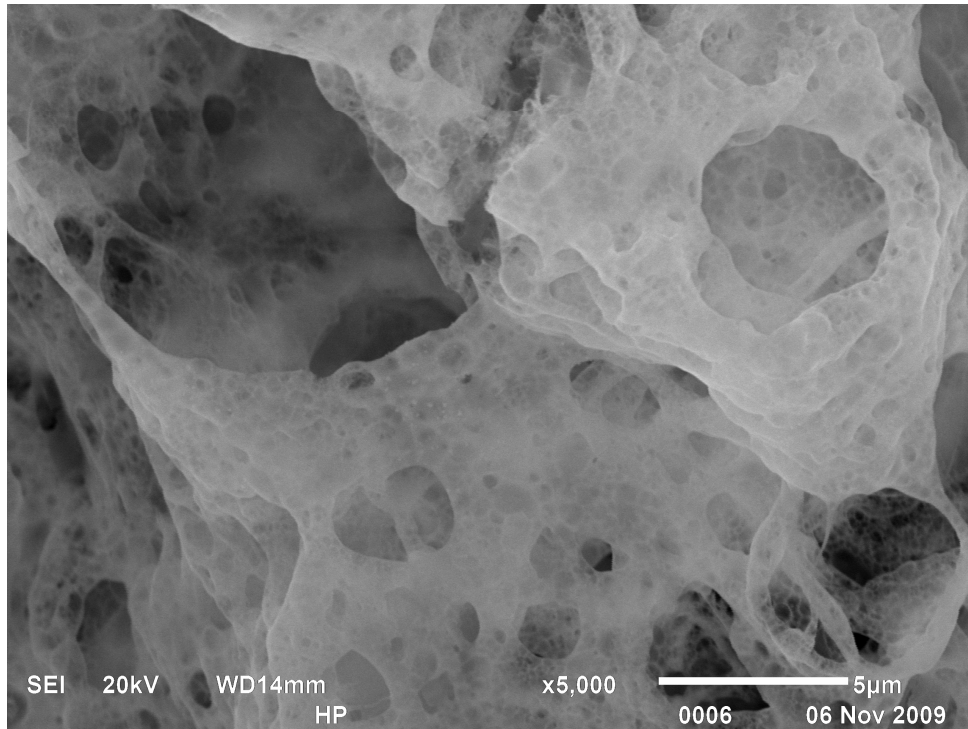


Figura 16: Imagem obtida por MEV de uma amostra contendo nominalmente 20% de Cu.

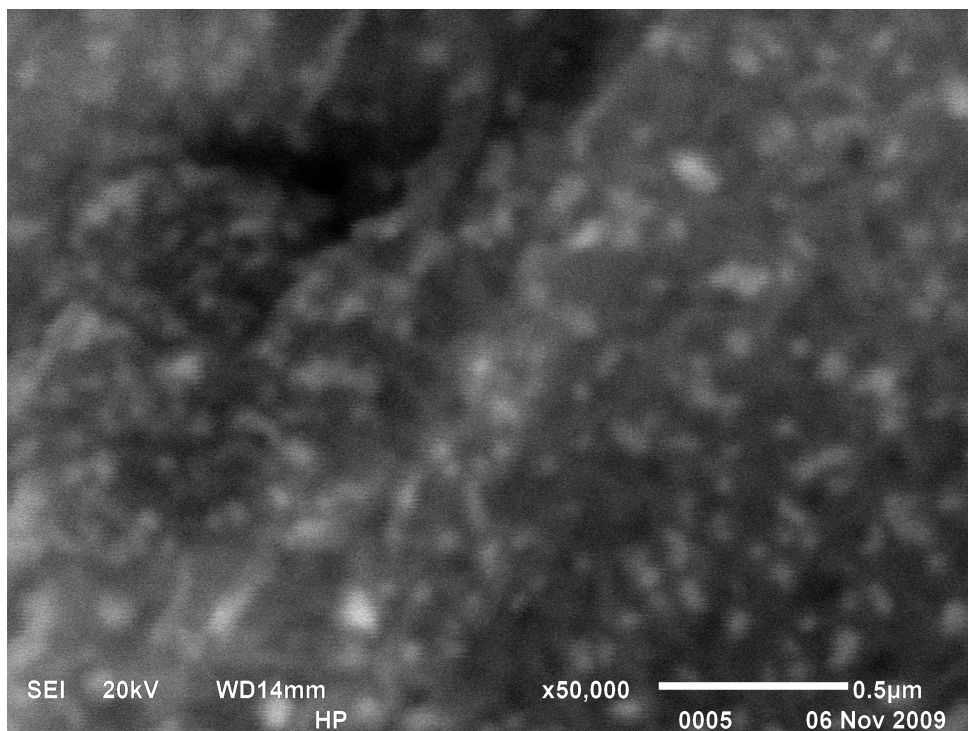


Figura 17: Imagem obtida por MEV de uma amostra contendo nominalmente 20% de Cu.

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.	$3,0 \times 10^3$	$3,6 \times 10^3$	$3,6 \times 10^3$	$3,6 \times 10^3$	ND

Figura 18: 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 19: resultados quantitativos do número de células viáveis de BRS após a aplicação das amostras do segundo teste.

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

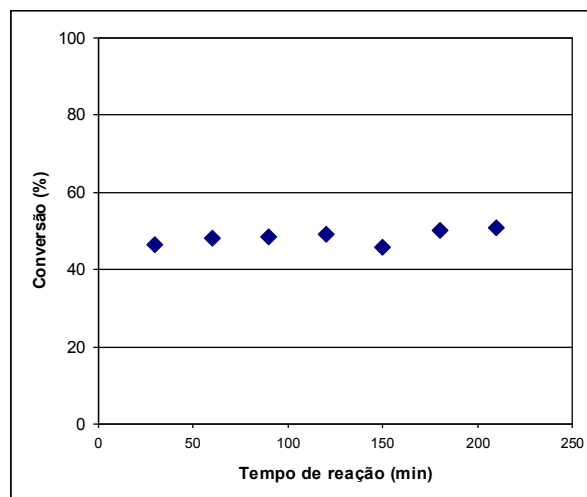


Figura 20: Conversão do metanol em função do tempo de reação.

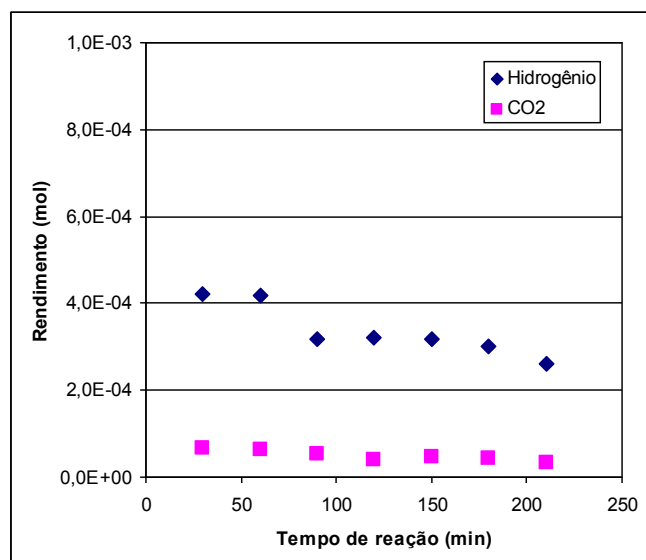


Figura 21: Rendimento dos produtos da reação em função do tempo.

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 H<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> mostrou um perfil semelhante ao H<sub>2</sub>.

## Conclusão

Foi verificado que 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 ambiente em que é produzido é muito importante pra formação das características deste material, sendo que, uma vez produzido em outro ambiente, submetido a outras condições, o material apresentará características diferentes. Esse fato pode ter gerado erros experimentais, como por exemplo, no fechamento do forno tipo mufla, no vedamento do tubo utilizado para levar a amostra ao forno, podendo este estar melhor vedado em certas ocasiões e em outras, permitir a passagem de maior quantidade de ar. Esses erros experimentais podem explicar algumas das discrepâncias encontradas na análise da quantidade das fases e da granulometria.

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.

## 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.