

PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE RESÍDUOS DE LUVAS CIRÚRGICAS

Joner Oliveira Alves¹
Jorge Alberto Soares Tenório²
Chuanwei Zhuo³
Yiannis Angelo Levendis³

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 1000 °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 1000 °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 e 200 nm. Outra estrutura formada apresentou características semelhantes da grafita.

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

PRODUCTION OF CARBON NANOFIBERS FROM SURGICAL GLOVES

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 1000 °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 1000 °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 80-200 nm. Another formed structure has characteristics similar of the graphite.

Keywords: Latex; Catalysis; Combustion; Nanomaterials.

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

¹Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Mineraias, Belém, PA, Brasil. E-mail: joner.alves@cni.org.br

²Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, Brasil.

³Northeastern University – NU, Boston, MA, EUA.



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, cuja composição química é 70,1% C, 19,3% O, 9,3% H, 0,5% N e 0,9% outros elementos. As luvas foram lavadas e manualmente cortadas em pedaços de aproximadamente 20 mm². Um cadinho de cerâmica foi utilizado para inserir 4 g das luvas no sistema, cujo desenho esquemático pode ser visto na Figura 1.

2.1 Fornos

O aparato empregado consiste em dois fornos tubulares, de laboratório, com um tubo contínuo de quartzo (com 8 mm de diâmetro) que atravessa o interior dos fornos. As extremidades do tubo possuem aberturas que permitem o acesso ao interior dos fornos, estas aberturas são seladas com o uso de grampos metálicos. Uma das extremidades do tubo é conectada ao sistema de alimentação dos gases e a outra é ligada ao sistema de análise de gases e exaustão de efluentes. O forno no qual os gases de entrada são inseridos, foi denominado forno primário, as amostras dos resíduos foram inseridas neste forno, tendo ocorrido os processos de pirólise/combustão. Este forno, modelo MU-2012 da Hevi-Duty Electric Corporation, possui diâmetro de 37 mm, comprimento de 870 mm e temperatura máxima de trabalho de 1000 °C. O forno secundário (ligado ao sistema de saída do efluente) foi preparado para receber o sistema de catálise. Este forno, modelo M-2018-S da Hevi-Duty Electric Corporation, possui temperatura máxima de trabalho de 1000 °C, diâmetro de 37 mm e comprimento de 380 mm.

2.2 Filtro

Um fator preponderante para a diferenciação entre a queima descontrolada de resíduos (incêndios) e os processos de pirólise ou combustão (incineração) é a possibilidade de controle das emissões de poluentes. A filtração dos efluentes de incineração permite assegurar a remoção de possíveis materiais particulados, como a fuligem. Neste trabalho foi empregado um filtro de carboneto de silício (SiC) com estrutura do tipo colmeia, área de 6 mm² e capacidade de reter 97%

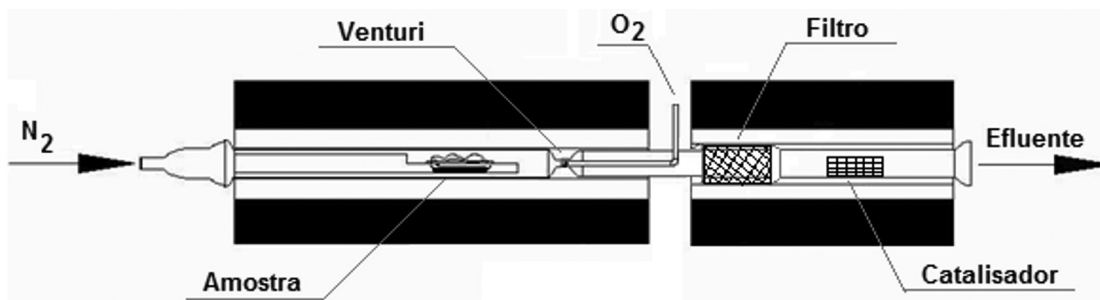


Figura 1. Desenho esquemático do aparato empregado no trabalho.

das partículas sub-mícron, com uma baixa perda de pressão. O filtro foi inserido na entrada do forno secundário visando prevenir que partículas sólidas entrassem no ambiente de catálise, contaminando a tela metálica. Uma manta de lã de rocha foi utilizada para fechar os espaços vazios entre o filtro e a parede do tubo de quartzo.

2.3 Venturi

Dois tubos com extremidades conectadas ao painel de controle de gases e ao tubo de quartzo (na divisão entre os fornos) possibilitam a inserção de gases adicionais ao processo. Dentro do tubo de quartzo existe uma conexão entre estes tubos e um Venturi, localizado no interior do forno primário, utilizado para acelerar o contato entre o produto da queima no forno primário e os gases adicionais inseridos. A Figura 2 exibe um detalhamento do Venturi, os gases provenientes da queima no forno primário (A) entram em contato com os gases inseridos (B), formando o efluente gasoso (C) que é passado ao forno secundário. 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 1000 °C) juntamente com a adição de jatos de oxigênio, criando uma atmosfera de combustão com 15% de O₂ (pureza de 99,95%) e 85% de N₂ (pureza de 99,99%). Nesta condição, verificou-se que não restaram resíduos nos cadinhos após os ensaios.

Por se tratar de um trabalho de caráter exploratório, uma série de ensaios preliminares foram necessários para a obtenção das condições finais de trabalho. A vazão de trabalho (3 L/min) foi estabelecida com base em testes nos quais o material foi queimado, sendo verificada a

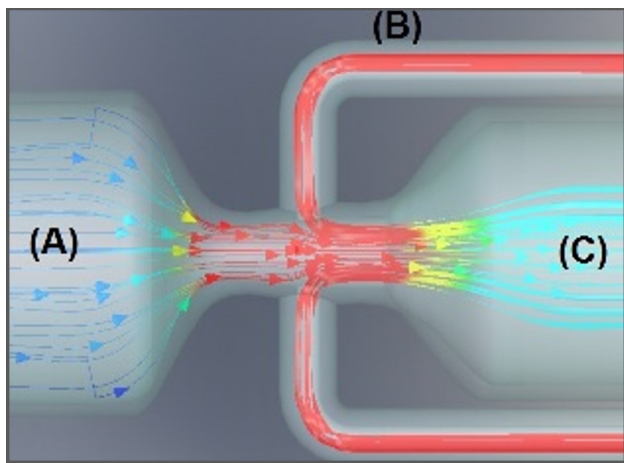


Figura 2. Detalhe do venturi: (A) gases do forno primário; (B) gases inseridos e (C) efluente gasoso repassado ao forno secundário.

menor vazão necessária para o arraste dos gases do forno primário para o secundário. Outro parâmetro estabelecido nos ensaios preliminares foi a quantidade de oxigênio inserido no processo de queima dos materiais. O contato dos gases de pirólise com o oxigênio inicia o processo de combustão, dando origem a uma chama na saída do forno primário. Inicialmente, as adições de O₂ foram realizadas de acordo com a relação da massa de carbono (combustível) com a massa de oxigênio presente no material, ou seja, foram analisados os teores de oxigênio necessários para queimar o carbono presente na amostra. As quantidades de oxigênio finais foram estabelecidas com base nos resultados do aumento de peso das telas metálicas, o que remete a quantidade de material recolhido para a possível formação dos nanomateriais.

2.4 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 I apresenta a especificação dos componentes de liga para o aço inoxidável 304 de acordo com a norma ASTM E2016 [9].

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.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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, B 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, D. 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.

Nanofibras de carbono com comprimentos da ordem de 50 μm e diâmetros entre 80 e 200 nm foram formadas,

Tabela I. 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

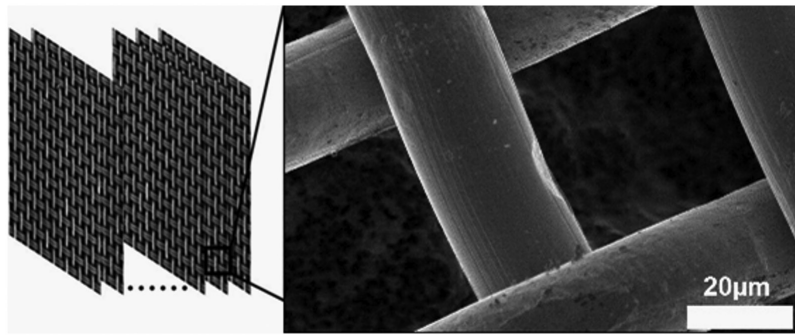


Figura 3. Esquema do sistema de coleta das amostras da tela catalisadora.

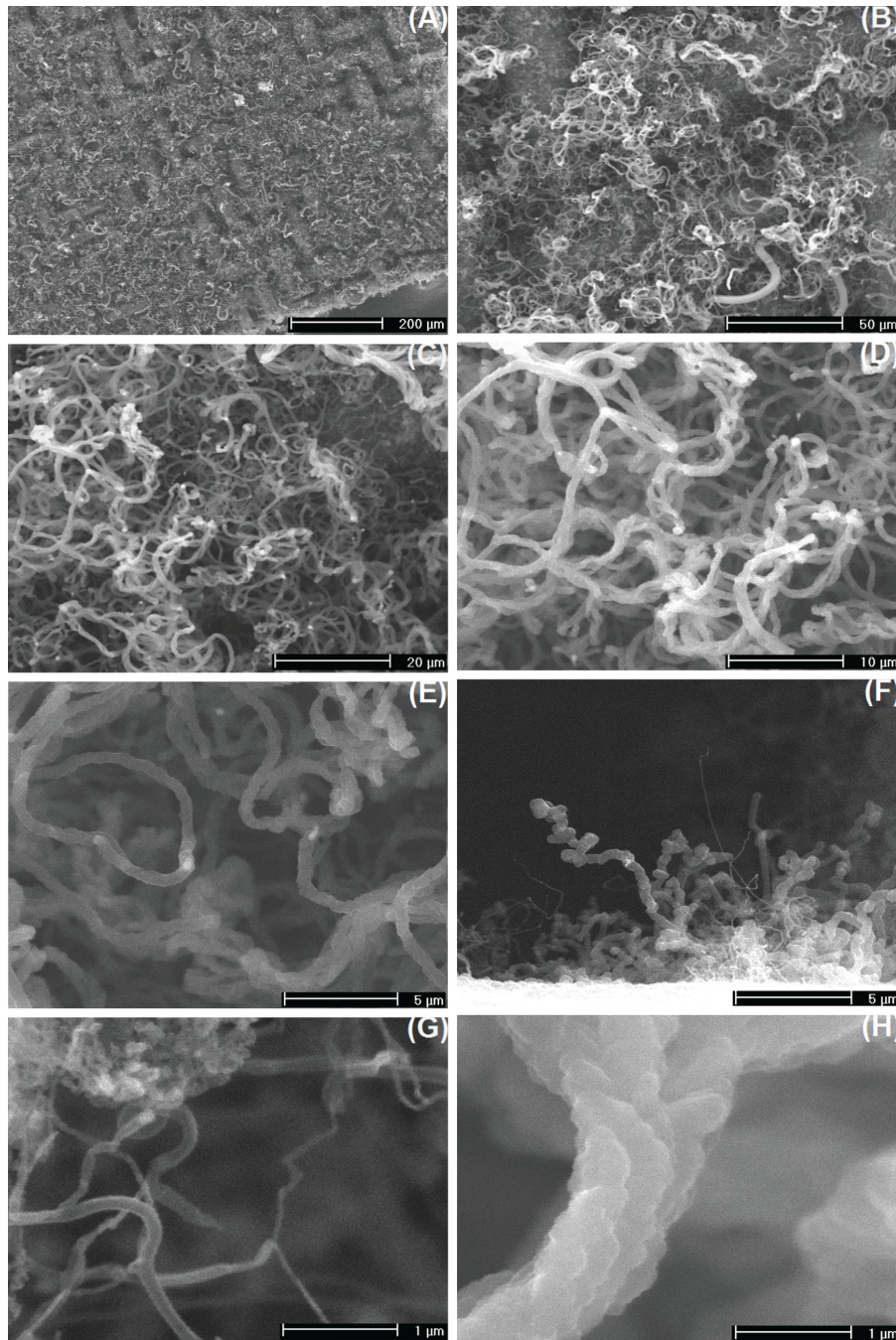


Figura 4. Imagens MEV dos materiais sintetizados a partir das luvas cirúrgicas para diferentes magnificações: 200x (A) até 50.000x (H).

sendo que as imagens 4-E e 4-F são as que melhor mostram este fato. Estruturas semelhantes foram relatadas por Vander Wal et al. [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. [14,15] 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, como pode ser observado nas Figuras 4G, H. 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 CONCLUSÃO

A superfície do aço inoxidável AISI 304 contém metais de transição como o Cr, Ni e Mn que reagem com os gases gerados pela queima dos resíduos de luvas cirúrgicas, quebrando os hidrocarbonetos gasosos em $C_{(sólido)}$ e H_2 . Nas partículas sólidas produzidas foram verificados emaranhados de nanomateriais com comprimentos de cerca de 50 μm e diâmetros entre 20 e 200 nm. Outra estrutura formada apresentou paredes corrugadas, com curvaturas acentuadas e superfícies irregulares, características da grafita. Desta forma, 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. Uma possível aplicação da técnica de catálise dos gases é a destinação de luvas empregadas em laboratórios clínicos, uma vez que a combustão é o destino comumente empregado para tal resíduo. Entretanto, análises no aspecto biotecnológico são demandas para tal aplicação.

Agradecimentos

Trabalho desenvolvido com o apoio do CNPq (bolsa de Doutorado Sanduíche) e CAPES (Edital 04/CII-2008 - Rede Nanobiotec-Brasil).

REFERÊNCIAS

- 1 Rippel MM, Bragança FC. Borracha natural e nanocompósitos com argila. *Quimica Nova*. 2009;32(3):818-826.
- 2 Caponero J, Tenorio JAS, Levendis YA, Carlson J. Emissions from batch combustion of waste tire chips: the afterburner effect. *Energy & Fuels*. 2003;17:225-239.
- 3 Spinacé MAS, De Paoli MA. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Quimica Nova*. 2005;28(1):65-72.
- 4 Lucchese AM, Marzorati L. Catálise de transferência de fase. *Quimica Nova*. 2000;23(5):641-652.
- 5 Hernadi K, Fonseca A, Nagy JB, Siska A, Kiricsi I. Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds. *Applied Catalysis A*. 2000;199:245-255.
- 6 Alves JO, Tenório JAS, Zhuo C, Levendis YA. Use of stainless steel AISI 304 for catalytic synthesis of carbon nanomaterials from solid wastes. *Journal of Materials Research and Technology*. 2012;1(3):128-133.
- 7 Zarbin AJG. Química de (nano)materiais. *Quimica Nova*. 2007;30(6):1484-1490.
- 8 Pitkethly MJ. Nanoparticles as building blocks. *Nano Today*. 2003;36:36-42.
- 9 American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM E2016-06: standard specification for industrial woven wire cloth. West Conshohocken: ASTM International; 2006.
- 10 Vander Wal RL, Hall LJ, Berger GM. Optimization of Flame Synthesis for Carbon Nanotubes Using Supported Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106:13122-13132.

- 11 Vieira R, Pham-Huu C, Keller N, Ledoux MJ. Novos materiais à base de nanofibras de carbono como suporte de catalisador na decomposição da hidrazina. *Quimica Nova*. 2003;26(5):665-669.
- 12 Zabetta EC, Hupa M. Gas-born carbon particles generated by combustion: a review on the formation and relevance. Finland: Biskopsgatan8; 2005. Report 05-01.
- 13 Wagner RS, Ellis WC. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*. 1964;4:89-90.
- 14 Baker RTK, Harris PS, Thomas RB, Waite RJ. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of Catalysis*. 1973;30(1):86-95.
- 15 Baker RTK. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*. 1989;27(3):315-323.
- 16 Alves JO, Zhuo C, Levendis YA, Tenório JAS. Analysis and control of light hydrocarbon gases in the pyrolysis-combustion process of several solid wastes. In: Proceedings of the 140th TMS Annual Meeting & Exhibition; 2011 Feb 27 - Mar 03; San Diego, EUA. Warrendale, EUA: EPD; 2011. 8 p.
- 17 Zhuo C, Alves JO, Tenório JAS, Levendis YA. Synthesis of carbon nanomaterials through up-cycling agricultural and municipal solid wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012;51:2922-2930.
- 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*. 2012;9(1):59-63.
- 19 Alves JO, Zhuo C, Levendis YA, Tenório JAS. Catalytic conversion of wastes from the bioethanol production into carbon nanomaterials. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011;106(3-4):433-444.
- 20 Alves JO, Zhuo C, Levendis YA, Tenório JAS. Microstructural analysis of carbon nanomaterials produced from pyrolysis/combustion of styrene-butadiene-rubber (SBR). *Materials Research*. 2011;14(4):499-504.
- 21 Alves JO. Síntese de nanotubos de carbono através do uso do bagaço da cana-de-açúcar como matéria-prima. In: UNESCO, MBC, RECyT, MERCOSUL, CNPq, organizadores. *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 TW, Hess C, Schuster ME, Blume R, et al. Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures. *Carbon*. 2009;47:1779-1798.
- 23 Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Suihara K, Spain IL, Goldberg HA. *Graphite fibers and filaments*. Berlin: Springer; 1988.

Recebido em: 8 Jan. 2015

Aceito em: 4 Maio 2016