

Vitrificação de nano-resíduos tóxicos (Ru) provenientes da produção de nano-catalisadores para células à combustível de etanol direto

A. C. Silva, O. Julio-Junior, S. R. H. Mello-Castanho.
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) – Av. Prof. Lineu Prestes, 2242,
São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

Catalisadores nano-estruturados têm sido desenvolvidos para utilização em células à combustível de etanol direto, às quais devido as vantagens econômicas que apresentam deverão ter seu uso generalizado em futuro próximo. Os catalisadores para estes dispositivos utilizam metais nanoestruturados, onde a natureza tóxica e os riscos ambientais apresentados pelos mesmos são amplamente potencializados pela dispersão nanométrica. Desta forma, a produção destes nanocatalisadores é potencialmente geradora de resíduos altamente perigosos para a saúde pública e ambiental. O presente estudo apresenta uma proposta de tratamento e inertização de resíduos contendo nanopartículas de rutênio (Ru), utilizando-se a técnica de vitrificação e conseqüente obtenção de vidros silicatos de possível uso comercial. Foram preparadas composições contendo até aproximadamente 10% em massa de nanoresíduo modificando-se a composição básica dos vidros soda-cal-borosilicato. Após a fusão, à temperatura de 1100°C, os vidros foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e infravermelho na transformada de Fourier (FT-IR). A resistência química foi avaliada por ensaios de ataque hidrolítico. Os vidros contendo até 10% em massa de nanoresíduo demonstraram uma alta estabilidade química, similar a de um vidro soda-cal comercial.

Palavras chave: Vidro; Nanowaste; Nanoresíduo; Metais tóxicos; Meio Ambiente.

INTRODUÇÃO

O conceito de desenvolvimento sustentável relaciona-se a um amplo espectro de ações, onde uma das mais importantes a mitigação das emissões de resíduos perigosos na biosfera. Muitos destes resíduos sólidos são considerados perigosos por conterem metais, cuja presença na biosfera possui conhecido efeito deletério à saúde humana. No caso dos metais nanoestruturados, a toxicidade e os riscos ambientais inerentes a estes materiais são potencializados pela dispersão nanométrica⁽¹⁾. Entre as tecnologias emergentes que se utilizam da nanotecnologia, estão as células à combustível de etanol direto, as quais devido as vantagens econômicas e ambientais

que apresentam deverão ter seu uso generalizado em futuro próximo. Tais dispositivos utilizam catalisadores metálicos nanoestruturados. Desta forma, a produção destes nanocatalisadores é potencialmente geradora de resíduos perigosos para a saúde pública e ambiental. A reciclagem destes resíduos direcionada ao uso como matéria prima original (reciclagem primária), é possível apenas em um limitado número de casos. A obtenção de novos produtos a partir de resíduos industriais (reciclagem secundária) surge como alternativa. Produtos cerâmicos, principalmente pigmentos, baseados em nanoresíduos, podem ser uma atraente opção ⁽²⁻⁴⁾.

Este trabalho apresenta uma proposta de tratamento e inertização de resíduos da preparação de nanocatalisadores para células à combustível, contendo nanopartículas de rutênio (Ru), perigosas à saúde humana e ao meio ambiente. Neste intento utiliza-se a técnica de inertização por vitrificação e conseqüente obtenção de vidros silicatos de potencial uso comercial.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Resíduo de catalisador nanoestruturado de rutênio (NW). Devido à sua composição (Ru), é considerado resíduo pertencente à classe I - NBR 10.004 ⁽⁵⁾. Este resíduo, originalmente na forma de líquido (solução de água e alcoóis), foi seco inicialmente a temperatura de 40°C em manta aquecedora e posteriormente em estufa à 90°C durante dois dias. A análise por FRX do resíduo seco é apresentada na tabela 01.

Reagentes. Os reagentes utilizados neste estudo, de pureza comercial, foram: SiO₂, 98% em massa; Na₂CO₃ - Nuclear, 95,0 % em massa; NaOH - Nuclear, 97,0 % em massa); K₂CO₃ - Carlo Erba, 99,0% em massa; CaO - Nuclear, 95,0% em massa; H₂BO₃ - Química Moderna, 97,0% em massa; e, Al₂O₃ - Alcoa A1000.

Tabela 01 – Composição química do resíduo de catalisadores nanoestruturados

Óxido	SiO ₂	RuO ₂	NiO	ZnO	Pt	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Outros
% em massa	20,1	72,3	0,3	0,5	4,6	0,3	0,7	1,3

METODOLOGIA

A formulação dos vidros foi realizada tendo como critério o uso de temperaturas de fusão $\leq 1100^{\circ}\text{C}$ ^(6,7,8), de forma a se evitar a perda do Ru por evaporação. Deste modo calculou-se três composições de vidro soda-cal-borosilicato, tendo como base de cálculo, os diagramas de equilíbrio dos sistemas CaO-Na₂O-SiO₂ ⁽⁹⁾ e B₂O₃-CaO-SiO₂ ⁽¹⁰⁾. A concentração de CaO (óxido modificador R²⁺) variou de 10 a 20 % em massa. Estas composições foram denominadas T10C, T15C e T20C de acordo com o conteúdo de CaO.

Para incorporar o nanoresíduo (NW) nesta série de vidros, o Ca²⁺ foi substituído na formulação pelos óxidos de metais de transição presentes no mesmo, considerando a equivalência molar dos cátions e a valência típica do metal no vidro (Ru⁴⁺). Por exemplo, 1,0 mol Ru⁴⁺ equivalente a 2,0 mol de Ca²⁺. Substituiu-se desta forma 50% do teor de cálcio em mol. Estas composições foram respectivamente denominadas como T10NW, T15NW, e T20NW. Todas as composições são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 - Composições dos vidros formulados (% em massa).

Composição	T10C	T10NW	T15C	T15NW	T20C	T20NW
SiO ₂	53,0	51,1	47,6	45,4	43,5	41,0
B ₂ O ₃	5,5	5,3	6,9	6,6	8,0	7,5
Na ₂ O	28,5	27,5	27,5	26,2	25,5	24,1
CaO	10,0	4,8	15,0	7,2	20,0	9,5
K ₂ O	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9
Al ₂ O ₃	2,0	1,9	2,0	1,9	2,0	1,9
RuO ₂	0,0	6,2	0,0	9,2	0,0	12,2
NiO	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,1
ZnO	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
Pt	0,0	0,1	0,0	0,6	0,0	0,8
Fe ₂ O ₃	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1
SO ₃	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1
Outros	0,0	1,5	0,0	1,6	0,0	0,7

As composições foram fundidas a 1100°C por duas horas em cadinhos de alta alumina em um forno vertical. Os vidros foram moldados em barras (10x10x50) mm e recozidos 500°C for 2 h.

A caracterização dos vidros obtidos foi realizada utilizando as técnicas de difração de raios-X - DRX (Bruker AXS D8-Advance, Madison, USA), microscopia eletrônica de varredura com analisador de energia dispersiva de raios X e espectrometria no infravermelho – FTIR (Thermo Nicolet nexus 4000). A resistência química dos vidros obtidos foi avaliada pelo método de resistência hidrolítica descrito por Day ⁽¹¹⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ESTRUTURA DOS VIDROS

Os difratogramas de Raios X correspondentes à série dos vidros TC indicam estrutura amorfa característica para os vidros silicatos. Contudo, os difratogramas correspondentes aos vidros da série TNW (os incorporados com nanoresíduo) apresentados na fig. 1.

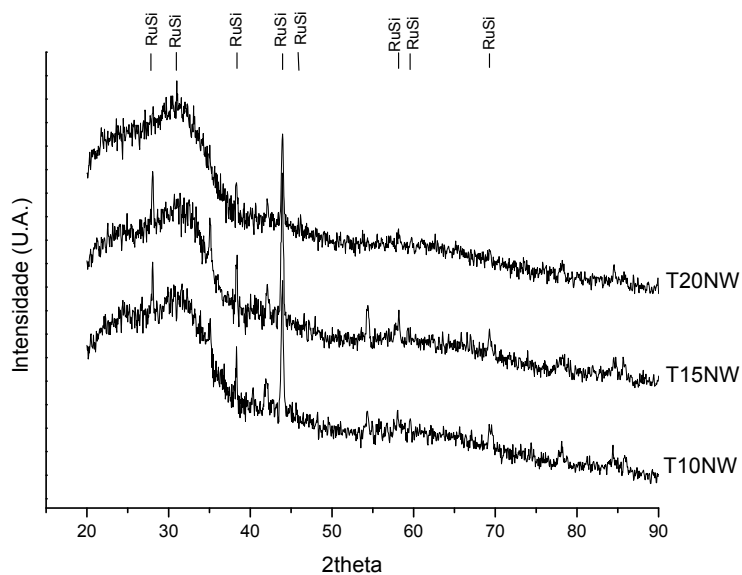


Figura 1 - Difratogramas de raios-X: vidros T10NW, T15NW e T20NW.

A análise dos difratogramas indica que além da fase amorfa vítrea, ocorre a formação de fase cristalina, correspondente ao silicato de rutênio (PDF880898). Esta fase está melhor definida para os vidros T10NW e T15NW. Nos vidros T20NW, aparentemente ocorre a transição para o rutênio cristalino (PDF060663).

Na figura 2, a taxa de dissolução durante o ataque hidrolítico, é mostrada para os vidros de controle (T10C, T15C e T20C) e para os vidros com o nanoresíduo incorporado.

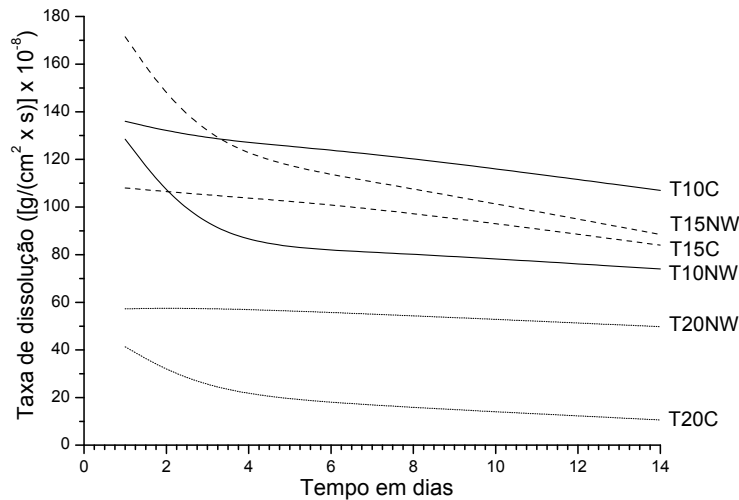
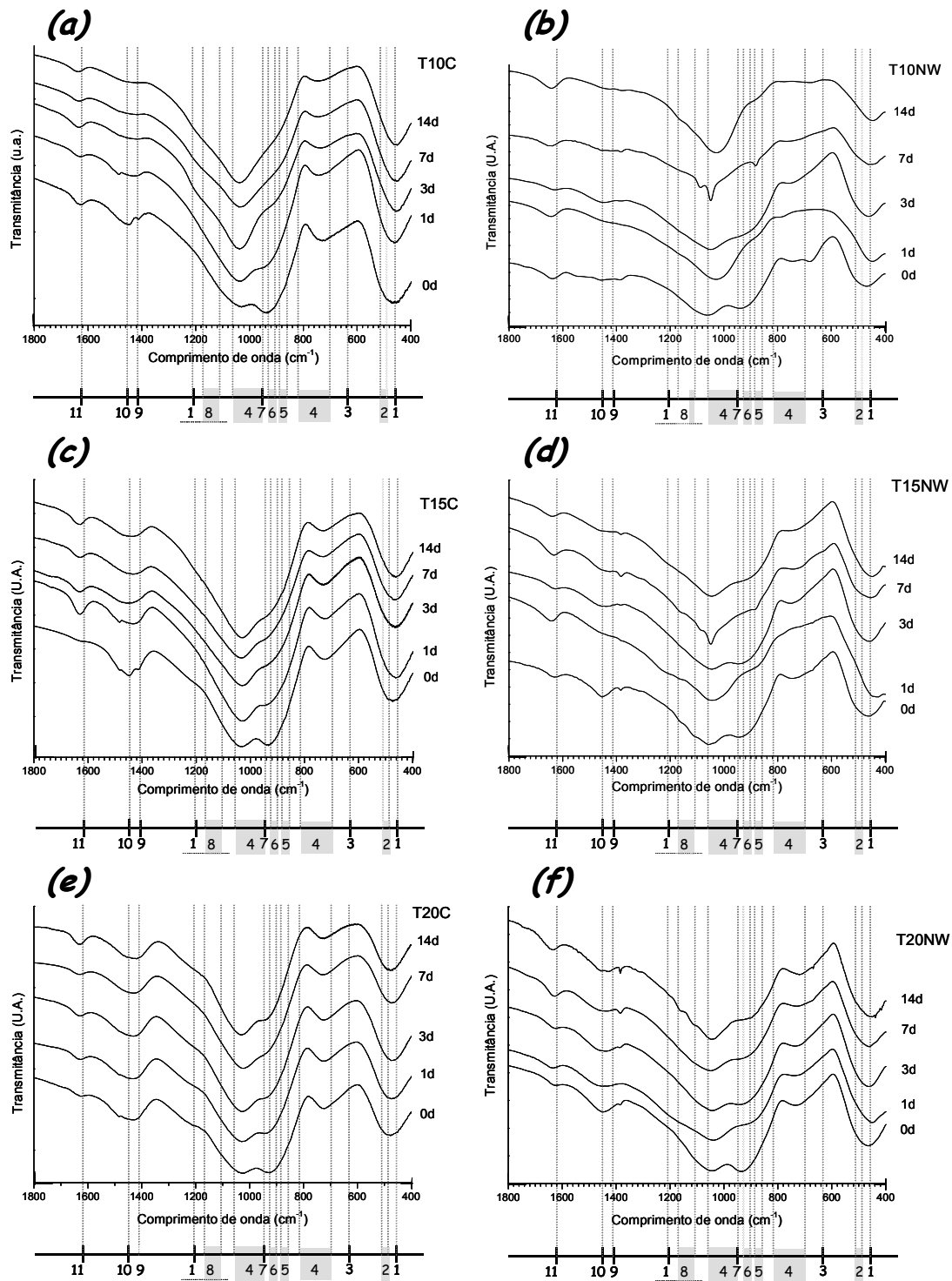


Figura 2 – Curvas da taxa de dissolução em função do tempo obtidas no ensaio de resistência hidrolítica, para os vidros T10C, T15NW, T15C, T15NW, T20C, T20NW

De uma forma geral, os vidros apresentaram um aumento na resistência hidrolítica como o aumento da concentração de modificadores (CaO e/ou metais). A substituição de parte do CaO pelo rutênio resulta em pequenas alterações na resistência química das amostras analisadas. Tal fato é indicativo da participação do Ru na rede aleatória do vidro, compensando o menor conteúdo de cálcio. Mesmo com a ordenação cristalina do metal na forma de silicatos (Figura 1), parte deste toma parte na fase amorfa.

De acordo com a literatura ⁽¹²⁾, o decrescimento monotônico nas curvas de dissolução em função do tempo, observado na figura 3 é decorrente da remoção dos cátions Na^+ da superfície do vidro. Para os vidros T10NW e T15NW este decrescimento é mais acentuado que em seus correspondentes vidros de referência (T10C e T15C), enquanto se observa o efeito oposto para T20NW.



1 - Si-O, [Q⁴]; 2 - Óxidos metálicos segregados; 3 - Si-O-B Estrutural; 4 - Silicatos de metais; 5 - Si-O[NB], [Q⁰];
6 - Si-O[NB][Q¹]; 7 - Si-O[NB], [Q²]; 8 - Si-O[NB], [Q³]; 9 - B-O Livre; 10 - Na-O; e, 11 - Água livre

Figura 3 - Espectrogramas de FTIR com acompanhamento das alterações nos vidros durante o ataque hidrolítico: vidros (a)T10C; (b)T10NW; (c)T15C; (d)T15NW; (e)T20C; e, (f)T20NW

Este comportamento indica que ao interagir com os tetraedros de sílica, o rutênio passa a competir com os demais cátions para estabelecer o equilíbrio eletrônico da rede aleatória do vidro, resultando em cátions Na^+ fracamente ligados à rede, se comparado ao vidro de referência. No caso específico do vidro T20NW, forma-se rutênio cristalino, resultando em menor interação com a sílica da rede aleatória do vidro, resultando em cations Na^+ comparativamente mais fortemente unidos a esta.

Os espectrogramas obtidos por FTIR para todas as composições a partir de amostras no decorrer do ataque hidrolítico (0, 1, 3, 7 e 14 dias) são mostrados na figura 3. A análise dos espectros indica que para os vidros T10NW e T15NW ocorre a predominância dos arranjos da sílica Q^4 e Q^3 , enquanto nos vidros originais (T10C e T15C) observa-se comparativamente o aumento de ocorrência de arranjos do tipo Q^2 e Q^1 , os quais estão em geral associados aos cátions Na^+ . Para o vidro T20NW, este comportamento é menos intenso e similar ao vidro de comparação (T20C). Com o aumento do tempo de ataque hidrolítico, os picos relativos aos grupos Q^2 e Q^1 , tem sua intensidade relativa reduzida em todos os vidros. O arranjo estrutural observado nestes espectros esta de acordo com as curvas obtidas durante o ataque hidrolítico (figura 2) e confirma a hipótese da participação do rutênio na rede vítrea. Tal hipótese também esta de acordo com a participação de metais na rede vítrea, estudada para o Fe⁽¹³⁻¹⁴⁾ e para a formação na rede vítrea de grupos $\text{Si-O}-(\text{Cr}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+})$ ⁽⁶⁻⁸⁾, quando se considera a substituição do modificador CaO por metais de transição.

CONCLUSÕES

Os vidros boro-sodacal podem ser utilizados para estabilizar os metais tóxicos presentes em dispersões em escala nanometricamente, em composições com até 7,5% em massa de nanoresíduos sem afetar a formação de silicatos de metal associados à rede vítrea. Os resultados obtidos indicam que esta estrutura particular de vidro boro-sodacal é capaz de incorporar metais em sua rede estrutural, unindo seguimentos de tetraedros de sílica e desta forma, elevando a resistência hidrolítica a patamares similares aos dos vidros soda-cal comuns. Os materiais obtidos têm aplicação comercial como pigmentos, aditivos de nucleação ou vidros do tipo aventurina (T20NW).

Agradecimentos: Os autores agradecem à CAPES/FINEP pela bolsa de pós-doutoramento concedida mediante o projeto PNPd/FINEP n.º 2462095 e à Fapesp/SP, projetos 96/09604-9, 99/01924-2 e 00/02483-9.

REFERÊNCIAS

1. BYSTRZEJEWSKA-PIOTROWSKA, G. GOLIMOWSKI, J. URBAN, P. L. Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management. **Waste Management**, v.29, p.2587–2595, 2009.
2. LEE, W.E. BOCCACCINI, A.R. LABRINCHA, J.A. LEONELLI, C. DRUMMOND III, C.H. CHEESEMAN, C.R. Green engineering – Ceramic technology and sustainable development , **Am. Ceram. Soc. Bul.**, v.86, n.1, p.18-25, 2007.
3. BARBIERI, L. BONAMARTINI, A.C. LANCELLOTTI, I. Alkaline and alkaline–earth silicate glasses and glasses–ceramics from municipal and industrial wastes, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, p.2477–2483, 2000.
4. KAVOURAS, P. KOMNINO, P. CHRISSE, K. KAIMAKAMIS, G. KOKKOU, S. PARASKEVOPOULOS, K. KARAKOSTAS, T. Microstructural changes of processed vitrified solid waste products, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.23, p.1305–1311, 2003.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 1004).
6. SILVA, A.C. MELLO-CASTANHO, S. GUITIAN, F. MONTERO, I. ESTEBAN-CUBILLO, A. SOBRADOS, I. SANZ, J. MOYA, J.S. Incorporation of Galvanic Waste (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb) in a Soda–Lime–Borosilicate Glass, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.91, n.4, p.1300–1305, 2008.
7. SILVA, A. C. AND MELLO-CASTANHO, S. R. H. Silicate glasses obtained from fine silica powder modified with galvanic waste addition, **J. Non-Cryst. Sol.**, v.348, p.211–217, 2004.
8. SILVA, A.C. MELLO-CASTANHO, S.R.H. Vitrified galvanic waste chemical stability, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.27, p.565–570, 2007.
9. SHAHID, K.A. GLASSER, F.P. Phase Equilibria in the glass forming of the system sodium-oxide calcium-oxide and silicon-dioxide, *Phys. Chem. Glasses*, v.12 , n.2, p.50-57,1971.
10. FLINT, E.P. WELLS, L.S. The system lime-boric oxide-silica, **J. Res. Natl. Bur. Stand.** v.17, n.5, p.727-752,1936.
11. DAY, D.E. WU, Z. RAY, C.S. HRMA, P. Chemically durable iron phosphate glass waste forms, **J. Non-Cryst. Solids**, v.241, p.1–12, 1998.
12. PAUL, A. **Chemistry of glasses**, Chapman and Hall, Londres, 293p. 1982.
13. HOLLAND, D. MEKKI, A. GEE, I.A. MCCONVILLE, C.F. JOHNSON, J.A. APPLEYARD, C.E. THOMAS, P.M. The structure of sodium iron silicate glass - a multi-technique approach, **J. Non-Cryst. Solids**, v.253, p.192-202,1999.

14. JACKSON, W.E. FARGES, F. YEAGER, M. MABROUK, P. A. ROSSANO, S. WAYCHUNAS, G. A. SOLOMON, E. I. BROWN JR., G.E. Multi-spectroscopic study of Fe(II) in silicate glasses: Implications for the coordination environment of Fe(II) in silicate melts. **Geochim. et Cosmochim. Acta**, v.69, n.17, p.4315–4332, 2005.

VITRIFICATION OF NANOTOXIC WASTE (Ru) FROM THE PRODUCTION OF NANO-CATALYSTS FOR DIRECT ETHANOL FUEL CELLS

ABSTRACT

Nanostructured catalysts have been developed for ethanol directly use in fuel cells, which due to the economic advantages that should have widespread use in the near future. The catalysts for these devices using nano-structured metal are based, where the toxic nature and environmental risks presented by these metals are largely enhanced by nano-dispersion. Thus, the production of nano-catalysts are potentially generating highly hazardous waste for public health and the environment. This study presents the treatment and inertization of ruthenium (Ru) nanoparticles waste containing by the vitrification technique and consequent attainment of silicate glasses for potential commercial use. Compositions were prepared containing up to about 20 wt% of nano-waste by changing the basic composition of glass soda-lime-borosilicate. After the fusion, at a temperature of 1100°C, the glasses were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Infra-red in the Fourier transform (FT-IR) techniques. The chemical stability was evaluated by hydrolytic attack test. The glass containing 20 wt% of nano-residue showed a high chemical stability, similar to a usual soda-lime glass.

Keywords: Glass; Nanowaste; toxic metals; Solid Waste; Environment