

1.06.99 – Química.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESFERAS DE ÓXIDO DE COBRE II (CuO) OBTIDO POR TÉCNICA HIDROTÉRMICA E SUPORTADO EM LÁTEX DE SERINGUEIRA (*Hevea brasiliensis*)

Marcio Kazuo Masuda^{1*}, Lincoln Carlos Silva de Oliveira²

1. Mestre em Química pelo Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (INQUI-UFMS)
2. Professor Doutor do INQUI-UFMS – Instituto de Química/Orientador

Resumo

Este trabalho centra-se na síntese e caracterização de um catalisador de óxido de cobre II (CuO) na forma de nanoesferas duras e ocas, através de síntese hidrotérmica, com posterior fixação em membranas de borracha natural para aplicações fotocatalíticas. O catalisador CuO possui energia de *bandgap* 1,31 eV e absorve luz na região do visível, de modo que se pode utilizar a própria energia solar para sua ativação. Os óxidos de catalisador sintetizados foram caracterizados pelas técnicas difratometria de Raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). As membranas de borracha natural com catalisador impregnado, foram obtidas pelo método “*casting*”, resultando em películas com distribuição uniforme de CuO, que manteve as propriedades químicas do latex, como pode ser verificado por MEV e EDS.

Palavras-chave: Fotocatalisador; membrana; síntese hidrotérmica.

Apoio financeiro: Capes.

Introdução

Fatores como crescimento populacional e modelo econômico atual, associado a atividades de exploração de recursos naturais, assim como falta de conscientização ambiental, ineficiência legislativa, transformação em bens de consumo e intensificação das atividades agrícolas, são os responsáveis pela emissão de poluentes orgânicos que (re)circulam pela Terra, depositando-se sobre recursos naturais (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

A água é a principal ligação entre o homem e as substâncias químicas tóxicas nocivas à saúde, segundo Britto e Rangel (2008), sendo que aproximadamente 80% de todas as doenças humanas existentes estão relacionadas a algum tipo de contaminação causada através do consumo ou contato com essa substância essencial à vida (CHAVES, 2008).

Diante desse fato, é crescente também os estudos sobre a produção de agentes biocidas, ou seja, substâncias que possuam ação capaz de eliminar microrganismos e poluentes, contudo, a grande maioria dessas substâncias orgânicas são extremamente tóxicas a outros seres, incluindo o homem (SANTOS, 2010), logo seu uso torna-se limitado.

Como possível alternativa a estes agentes orgânicos, tem-se avaliado a possibilidade da aplicação de catalisadores sólidos para mineralização de materiais orgânicos através de processos oxidativos avançados (POA's).

Na direção de avaliação da atividade biocida, o catalisador óxido de cobre II (CuO), foi testado em diversos microrganismos, como por exemplo *Escherichia coli* (*E. coli*), que se destaca por ser considerada como o indicador mais específico de contaminação fecal recente e de eventual presença de organismos patogênicos (PASCHOALINO, 2010) na água. Além disso, o CuO também foi estudado objetivando-se a degradação de poluentes orgânicos com positivos resultados, atribuídos como consequência de sua estrutura cristalina, microestrutura e eficiência fotônica.

Este catalisador do tipo semicondutor (CuO), também tem atraído grande interesse devido a outras características como propriedades e aplicações em diversos campos, custo relativamente baixo (LIU et al., 2013), abundância de matéria prima, não toxicidade, preparação fácil em diversas formas com dimensões nanométricas (HUANG et al., 2012).

Assim sendo, o presente trabalho objetivou sintetizar o catalisador de CuO suportado em membrana de borracha natural (BN) como agente fotocatalítico, que mantenha as propriedades da matriz suporte, tais como, elasticidade, flexibilidade, resistência mecânica e térmica, além do baixo custo (HERCULANO, 2009).

Metodologia

Para síntese do CuO, dissolveu-se 0,1990 g de acetato de cobre II ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) em 10,00 mL de água deionizada com agitação magnética, em seguida adicionou-se 2,00 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) 25% v/v, 10,00 mL de solução aquosa de alginato de sódio ($\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$) com concentração de cerca de 2 g L^{-1} , gota a gota, à solução contendo acetato de cobre e amônia. Após 10 min de agitação, transferiu-se a mistura para uma autoclave de aço inox de 50 mL com cápsula interna de Teflon, que por sua vez, foi selada hermeticamente e mantida a 160 °C durante 6 horas em mufla. Posteriormente, deixou-se repousar à temperatura ambiente. O precipitado foi recolhido por centrifugação a 4500 rotações por minutos (rpm), lavado com solução de água e etanol (1:1), e seco ao ar, em condições ambientes (LIU et al., 2013).

As membranas de látex foram preparadas a partir do látex de borracha pré-vulcanizado, utilizando o

método de *casting*, baseado na metodologia segundo Fuzari jr. (2008), com massa total de cerca de 3,0 g, 15% m/m de catalisador. Essa quantidade permite recobrir toda a extensão da placa de petri de 7,0 cm.

Na preparação da membrana, calculou-se em 2,55 g a massa de borracha seca para 0,45 g do catalisador. Assim, a massa de suspensão de látex foi de 4,25 g.

Pesou-se a massa calculada do catalisador diretamente em um béquer de 100mL, onde adicionou-se 5 mL de solução de hidróxido de amônio 10% (v/v), com agitação por 10 min em agitador magnético, para homogeneização das partículas, em seguida, a suspensão de látex foi acrescentado a essa mistura, mantendo-se a agitação por mais 10 min para a homogeneização da mistura final. Em seguida a mistura foi vertida na placa de petri e deixou-se em repouso a temperatura ambiente por 24 h, posteriormente, colocou-se para secar em estufa a 50 °C por 15 h.

Para caracterização dos pós por DRX, os parâmetros de análise foram ajustados para varredura 2 θ e intervalo 15,0 a 70,0° com passo de 0,02° e tempo de integração de 15 segundos/ponto. O catalisador foi submetido a análise de DRX para posterior comparação com dados disponíveis no banco de padrões de difração ICDD para identificação da fase do CuO através de picos característicos do material.

Realizou-se também análise de UV-VIS, com varredura da radiação eletromagnética em comprimentos de onda entre 250 e 800 nm. As medidas de reflectância difusa da amostra nos forneceu ainda os valores de absorvância em função dos comprimentos de onda em nanômetros (nm).

As análises de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6380LV, com objetivo de verificar a morfologia da superfície, bem como a distribuição dos tamanhos de partículas e, se há aglomerações das mesmas.

As análises de EDS foram realizadas no mesmo equipamento utilizado nas análises de MEV. Esta técnica permitiu verificar sua composição química, bem como as porcentagens atômicas de cada elemento que compõem o óxido. Já na membrana permitiu verificar, além da composição, como o catalisador se distribui ao longo da seção transversal da borracha.

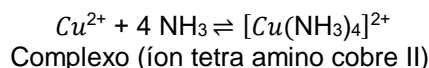
Resultados e Discussão

Após a mistura da solução de amônia 25% e de acetato de cobre II, houve surgimento da coloração azul intenso, devido a formação do complexo tetra amino cobre II, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, com a presença do alginato de sódio, um polissacarídeo, da família dos polissacarídeos com estruturas não ramificadas (BUZZI, 2009) que apresenta em sua estrutura muitos grupos carboxila, onde atua como uma rede de malhas pequenas que auxiliam a formação de partículas uniformes, resultando a formação de nanoestruturas uniformes de CuO através da técnica hidrotérmica (LIU et al., 2013).

Após tratamento em mufla durante 6 horas, o produto da reação apresentou uma coloração escura devido a formação de nano partículas de CuO, as esferas ocas devem-se a uma corrosão ocasionada pela amônia (NH₃) presente na solução, com o recipiente fechado a amônia presente em solução corroem as esferas nestas condições de temperatura e neste intervalo de tempo.

Nos complexos, os ligantes coordenam-se ao íon metálico central por um único sitio, ou seja, uma única ligação para cada par ligante-átomo central.

Na síntese, observou-se a formação do complexo constituído por átomo central Cu²⁺ e os ligantes NH₃, de acordo com as equações abaixo:



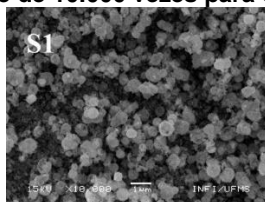
No caso da formação do complexo de cobre, o agente complexante é mono dentado, isto é, possui apenas um par de elétrons disponível para a ligação, e localizado no átomo de nitrogênio da molécula de amônia.

Quando o íon Cu²⁺ são dissolvidos em água, imediatamente forma-se um complexo aquoso; $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, após a adição gradativa de amônia (NH₃) nesta solução, as moléculas de água do complexo aquoso são substituídas pelas moléculas de amônia, com a formação, primeiro de um complexo de aqua-amônia e, posteriormente, de um complexo de amônia. Desta forma, qualquer complexo se transforma gradualmente em outro mais estável.

No sistema de reação, a amônia não reage apenas com Cu²⁺ para formar o íon complexo quadrada planar $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, mas também em excesso pode corroer CuO para formar esferas ocas quando o tempo de reação for a partir de 2 horas.

Para investigar o tamanho e a morfologia do catalisador CuO, foi estudado a técnica microscopia eletrônica de varredura (MEV). Imagens típicas de MEV de CuO preparado na síntese segundo Liu e colaboradores (2013).

Figura 1 - Micrografias com aumento de 10.000 vezes para o catalisador através da síntese hidrotérmica (S1).



Fonte: Próprio autor.

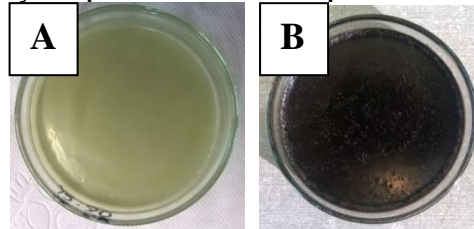
A análise dessa micrografia aponta uma distribuição semelhante entre os catalisadores, que apresentam partículas esféricas uniformes na escala nanométrica até partículas pontuais na escala micrométrica. Tais partículas menores tendem a ser esféricas. Na imagem de MEV também nota-se esferas opacas e ocas, devido à corrosão da amônia presente na síntese hidrotérmica.

O catalisador obtido na síntese foi analisado por EDS, a qual refere-se a metodologia do trabalho de Liu e colaboradores (2013), mostrando que a composição do catalisador é de Cobre (77,31%) e Oxigênio (22,69%), ou seja, confirma a formação do catalisador CuO, totalizando 100% da amostra apenas concentrado nos dois elementos, Cu e O, porém a técnica de EDS é considerada de análise qualitativa não podendo admitir os valores reais em porcentagens identificados nesta análise.

Resultados para a Membrana

Preparou-se a membrana contendo 10 % de catalisador e a mesma se apresentou com ótimo preenchimento da área superficial da placa de petri, como apresentado na figura 2.

Figura 2 – Representação da diferença no preenchimento da superfície das membranas A)T0 (0%) e B)T10 (10%).



Fonte: Próprio autor.

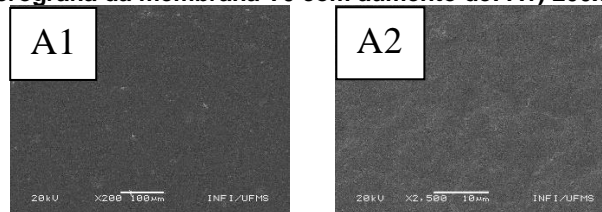
A membrana preparada pela adição de catalisador apresenta um aspecto homogêneo, sendo que o catalisador ficou espalhado no látex o que explica a coloração homogênea preta em todas as membranas com catalisador.

Isso ocorre pela estrutura do óxido de cobre, apesar do látex apresentar alta viscosidade, as partículas de CuO por serem ocas, ou seja, com baixa densidade, não possuem densidade suficiente para sedimentar na parte inferior do látex quando misturadas, provocando um espalhamento das partículas por toda a membrana. Dessa forma, não ocorre a sedimentação das partículas do óxido antes do processo de secagem.

É evidente que essa coloração foi proveniente da presença de CuO, a coloração e aspecto homogêneo das membranas pode ser explicado pelo não sedimentar do catalisador, ou seja, não ficou concentrado em uma única superfície, podendo ser observada a olho nu.

A amostra foi submetida à análise de microscopia eletrônica de varredura, como mostrada na Figura 3 com aumento de 200 e 1.000 vezes, para a membrana de látex puro (T0). Analisando essa imagem, é possível notar algumas irregularidades, que podem ser causadas pela evaporação do solvente durante o processo de secagem.

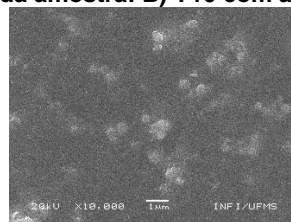
Figura 3 - Micrografia da membrana T0 com aumento de: A1) 200x e A2) 1.000x.



Fonte: Próprio autor.

Na micrografia da amostra T10 (figura 4), podemos observar sob o aumento de 10.000 vezes que há catalisador espalhado no látex na amostra, houve uma ótima distribuição do CuO na superfície da membrana.

Figura 41 - Micrografia da amostra: B) T10 com aumento de 10.000 vezes.



Fonte: Próprio autor.

A membrana foi submetida à análise de EDS, para verificar a composição da superfície impregnada com o catalisador, fornecendo a análise qualitativa da presença de Cobre (proveniente do catalisador) e carbono (proveniente da borracha).

Pode-se observar que a membrana T10 apresentou uma concentração considerável de Cobre, também mostra que o catalisador está presente em toda seção da membrana e não em uma só região de concentração.

Conclui-se que nesta membrana há partículas de cobre por toda a extensão da membrana e a concentração de carbono presente na amostra se concentra no interior da membrana.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, é possível concluir que:

A síntese do catalisador utilizando precursor o acetato de cobre II aliado à técnica hidrotérmica mostrou-se interessante, porém o rendimento da reação foi muito baixo, de modo que precisou-se de mais tempo para obter 3-5 g do produto de reação, CuO, com objetivo de fazer os testes usando a borracha natural como suporte.

A técnica hidrotérmica apresentou várias vantagens entre elas o controle da estrutura do material que pode

ser sintetizada na escala nanométrica, além disso, com característica dura e oca, o que permitiu obter um catalisador com maior superfície de contato e menos massa de material.

Através das técnicas de caracterização, como Difratomia de Raios X (DRX), Espectroscopia por Reflectância Difusa (ERD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), foi possível definir a estrutura, bem como, o valor da energia de *band gap* do óxido de cobre II, igual a 1,31 eV, o mesmo absorve na faixa espectral visível, o que tornou-se uma material viável devido a não ter necessidade de utilização de lâmpadas germicidas de UV, bastando apenas a radiação solar na degradação de poluentes orgânicos.

A membrana sintetizada com catalisador não apresentou alteração em suas propriedades comparadas a membrana pura, como elasticidade, flexibilidade, resistência mecânica e térmica, o que possibilitou afirmar que o látex pode ser utilizado como suporte para o catalisador CuO.

Referências bibliográficas

ARQUIMEDES, L. **Equilíbrio de Complexos e Quelatos**. Departamento de Ciências Exatas, ESALQ/USP, Piracicaba-SP, 2002. Disponível em: <<http://www.lce.esalq.usp.br/arquimedes/Atividade08.pdf>>. Acesso em: 23 mai. 2016.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. **Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais**. *Química Nova*, vol. 31, n. 1, p. 114 – 122, 2008.

BUZZI, V. **Microesferas de polissacarídeos por redes poliméricas interpenetrantes (RPI) para o estudo e modulação do perfil de liberação do piroxicam**. *Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)* – Universidade da Região de Joinville, Joinville – SC, 2009.

CHAVES, R. C. P. **Avaliação do Teor de Metais Pesados na Água Tratada do Município de Lavras**. *Dissertação (Mestrado em Agroquímica)* – Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2008.

FUZARI JR, G. C. **Obtenção e Caracterização de Filmes de PHB e de Blendas de PHB com Borracha Natural**. *Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais)* – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira – SP, 2008.

HERCULANO, R. D. **Desenvolvimento de membranas de látex natural para aplicações médicas**. *Tese (Doutorado em Ciências)* - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto – SP, 2009.

HUANG, J.; WU, H.; CAO, D.; WANG, G. **Influence of Ag doped CuO nanosheet arrays on electrochemical behaviors for Supercapacitors**, *Electrochimica Acta*, v. 75, p. 208-212, 2012.

LIU, R.; YIN, J.; DU, W.; GAO, F.; FAN, Y.; LU, Q. **Monodisperse CuO Hard and Hollow Nanospheres as Visible-Light Photocatalysts**. *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 1358-1362, 2013.

PASCHOALINO, M. P. **Desenvolvimento e aplicação de nanosuportes e óxidos pouco explorados para fotocatalise heterogênea**. *Tese (Doutorado em Química)* - Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2010.

SANTOS, J.M. **“Desenvolvimento de biocidas inorgânicos a base de óxidos de titânio e silício com prata para desinfecção de águas contaminadas com microrganismos”**. *Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais)* - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu – SP, 2010.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados**. *Caderno Temático*. v. 3, Campinas – SP, 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 25 ago. 2017.