



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS I - CAMPINA GRANDE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA**

**THIAGO JOSÉ CARVALHO DE AQUINO RAMOS**

**SÍNTESE DE ESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM  
NANOPARTÍCULAS DE Cu PARA APLICAÇÃO CATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO  
(OXIDAÇÃO) DO CORANTE AZUL DE METILENO.**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**2024**

**THIAGO JOSÉ CARVALHO DE AQUINO RAMOS**

**SÍNTESE DE ESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM  
NANOPARTÍCULAS DE Cu PARA APLICAÇÃO CATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO  
(OXIDAÇÃO) DO CORANTE AZUL DE METILENO.**

Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de Concentração:** Nanociência e nanomateriais

**Linha de Pesquisa:** Nanomateriais e Nanociência

**Orientador:** Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira

**CAMPINA GRANDE - PB**

**2024**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

R175s Ramos, Thiago José Carvalho de Aquino.  
Síntese de espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de Cu para aplicação catalítica na degradação (oxidação) do corante azul de metileno [manuscrito] / Thiago José Carvalho de Aquino Ramos. - 2024.  
49 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Química ) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024.

"Orientação : Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira, Departamento de Química - CCT. "

1. Nanopartículas de cobre. 2. Nanoespuma. 3. Atividade catalítica. I. Título

21. ed. CDD 540

**THIAGO JOSÉ CARVALHO DE AQUINO RAMOS**

**SÍNTESE DE ESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM  
NANOPARTÍCULAS DE Cu PARA APLICAÇÃO CATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO  
(OXIDAÇÃO) DO CORANTE AZUL DE METILENO.**

Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de Concentração:** Nanociência e nanomateriais

**Linha de Pesquisa:** Nanomateriais e Nanociência

**Aprovado em:30/01/2024**

**BANCA EXAMINADORA**



**Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira (Orientador)**  
Universidade Estadual da Paraíba – UEPB



**Prof. Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira**  
Universidade Estadual da Paraíba – UEPB



**Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima**  
Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, que através de sua graça possibilitou que eu chegasse até aqui.

Aos meus pais, Eraldo José Bezerra Ramos e Kênia Carvalho de Aquino Ramos, que ofereceram todos os meios para que eu alcançasse o meu potencial.

Aos amigos que sempre me apoiaram: Alex Lima, Tiago Cavalcante, Felipe Lourenço, Jorge Marcell, Karol William, Rene Pinto, Willames Diniz, Alisson Albuquerque, Camargo Maciel, Gessica Garcia entre tantos outros.

A minha parceira, Paloma Farias, bem como suas filhas, Luna Valentina e Vitória Isabella, as quais amo imensamente e que me encorajaram a sempre seguir em frente e alcançar meus objetivos.

Ao meu orientador de pesquisa, Dr. Rodrigo José de Oliveira, que acreditou no meu potencial para a execução desse trabalho, e a banca examinadora, Dr. Francisco de Assis Rodrigues e Dr. Ilauro de Souza Lima, que aceitou o meu convite para serem os examinadores

A coordenação do PPGQ, bem como todo o seu corpo docente, que sempre me ofereceram todo suporte necessário para que eu pudesse vencer todas as etapas do programa de mestrado, e a UEPB, que como uma instituição de excelência também ofereceu todos os meios necessários.

Dedico esse trabalho a minha cachorrinha, Menina, que durante meu período de estudos nesse programa, partiu deixando apenas boas lembranças e muitas saudades.

## RESUMO

Nanomateriais têm despertado um interesse crescente no campo das ciências nos últimos anos, isso porque materiais com escalas nanométricas possuem propriedades que não são observadas em materiais não nanométricos principalmente propriedades relacionadas a área superficial. O uso de nanometais é bastante variado, sendo esses já utilizados como catalisadores, condutores, antibacterianos, corantes, etc, e nessa gama de aplicações o cobre têm bastante destaque, pois além de possuir diversas propriedades dos metais nobres, como ouro e prata, sua abundância é bem maior, fazendo com que se torne um material de baixo custo. O presente trabalho apresenta uma proposta de síntese de nanopartículas de cobre, em matriz de poliestireno, utilizando sulfato de cobre penta hidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) e etilhexanoato de cobre ( $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{CuO}_4$ ) como reagentes precursores. A idéia foi criar uma nanoespuma que possui atividade catalítica, como agente redox, que poderá ser utilizado na degradação química de poluentes, através de uma metodologia simples, que consiste apenas na mistura de duas microemulsões micelares do tipo w/o para obtenção de CuNPs e posteriormente impregnando esse material numa matriz polimérica através do processo TIPS. Nanometais utilizados em matrizes de suporte já se mostraram ter um rendimento superior, quando comparados a sua aplicação direta no meio pretendido, com a vantagem ainda do mesmo não se tornar fonte de poluição ambiental após seu uso. Outra proposta que também é explorada, diz respeito a utilização de poliestireno na preparação da nanoespuma, que pode ser uma alternativa de reciclagem desse material, já que o mesmo também representa um ativo contaminante preocupante. No presente trabalho, as técnicas de caracterização utilizadas foram a espectroscopia ultra violeta na região do visível (UV-VIS), dispersão dinâmica de luz (DLS) e difratometria de raios x (DRX), onde através das quais pôde se constatar a presença de CuNPs nas dispersões coloidais sintetizadas, atividade catalítica na degradação oxidativa do corante, fenômenos de crescimento provocados pela floculação das CuNPs e ausência do cobre em sua fase metálica e oxidada na espuma PS/CuNPs. Através de uma análise detalhada dos resultados obtidos, pode-se concluir que os objetivos almeijados nesse trabalho foram alcançados, apesar das limitações observadas, o que reforça a necessidade de estudos complementares que permitirão uma aplicação mais prática, bem como grande viabilidade econômica desse sistema nos campos da catálise.

**Palavras-Chave:** nanopartículas de cobre; nanoespuma; atividade catalítica.

## ABSTRACT

Nanomaterials have aroused increasing interest in the field of science in recent years, because materials with nanometer scales have properties that are not observed in non-nanometric materials, mainly properties related to surface area. The use of nanometals is quite varied, and they are already used as catalysts, conductors, antibacterials, dyes, etc., and in this range of applications, copper is very prominent, as in addition to having several properties of noble metals, such as gold and silver, its abundance is much larger, making it a low-cost material. The present work presents a proposal for the synthesis of copper nanoparticles, in a polystyrene matrix, using hydrated penta copper sulfate ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) and copper ethylhexanoate ( $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{CuO}_4$ ) as precursor reagents. The idea was to create a nanofoam that has catalytic activity, as a redox agent, which can be used in the chemical degradation of pollutants, through a simple methodology, which consists only of mixing two micellar microemulsions of the w/o type to obtain CuNPs and subsequently impregnating this material in a polymeric matrix through the TIPS process. Nanometals used in support matrices have already shown to have a superior performance, when compared to their direct application in the intended environment, with the additional advantage of not becoming a source of environmental pollution after their use. Another proposal that is also explored concerns the use of polystyrene in the preparation of nanofoam, which could be an alternative for recycling this material, as it also represents a worrying contaminant. In the present work, the characterization techniques used were ultra violet spectroscopy in the visible region (UV-VIS), dynamic light dispersion (DLS) and x-ray diffractometry (XRD), through which the presence of CuNPs in the synthesized colloidal dispersions, catalytic activity in the oxidative degradation of the dye, growth phenomena caused by the flocculation of CuNPs and the absence of copper in its metallic and oxidized phase in the PS/CuNPs foam. Through a detailed analysis of the results obtained, it can be concluded that the objectives pursued in this work were achieved, despite the limitations observed, which reinforces the need for additional studies that will allow for a more practical application, as well as great economic viability of this system in the fields of catalysis.

**Keywords:** copper nanoparticles; nanofoam; catalytic activity

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figura 1 -  | Evolução da área superficial.....   | 12 |
| Figura 2 -  | Microscópio STM patenteado pela IBM.....  | 15 |
| Figura 3 -  | Superfície Plasmônica de Ressonância em NP's metálicas.....                             | 23 |
| Figura 4 -  | Coloração de suspensões de AgNP.....  | 23 |
| Figura 5 -  | Mecanismo Langmuir-Hinshelwood da oxidação do MB pelo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ... | 25 |
| Figura 6 -  | Sistema de liofilização utilizado na síntese das PS/CuNPs.....                          | 30 |
| Figura 7 -  | Espumas de poliestireno já sintetizadas.....  | 31 |
| Figura 8 -  | Diagramas UV-VIS das dispersões coloidais.....  | 35 |
| Figura 9 -  | Modelo cinético da reação catalítica da espuma Cu-Et_W=13<br>(PS7).....                 | 39 |
| Figura 10 - | Modelo cinético da reação sem uso de catalisador.....                                   | 40 |
| Figura 11 - | Modelo cinético da reação catalítica da espuma Cu-S_W=7<br>(PS5%).....                  | 41 |
| Figura 12 - | Difratograma da espuma PS/CuNPs.....  | 43 |

## LISTA DE TABELAS

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Tabela 1 - | Volume de solução $\text{NaBH}_4$ utilizado no preparo das dispersões.....                               | 27 |
| Tabela 2 - | Volume de solução $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ utilizado no preparo das dispersões.....     | 28 |
| Tabela 3 - | Volume de solução 2- etilhexanoato de Cu e $\text{H}_2\text{O}$ utilizado no preparo das dispersões..... | 29 |
| Tabela 4 - | Razão molar entre o corante e o agente oxidante utilizado nos ensaios catalíticos.....                   | 32 |
| Tabela 5 - | Diâmetro médio das dispersões coloidais das espécies de Cu, em 24 h e 7 dias após sua síntese.....       | 36 |
| Tabela 6 - | Valores de absorbância em 664 nm após 30 seg e 10 min de reação.....                                     | 38 |
| Tabela 7 - | Massa de Cu utilizado na síntese das espumas PS/CuNPs.....   | 44 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|  |   |
|--|---|
| AOT                                      | 2-etilexil sulfossuccinato de sódio                           |
| $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Sulfato de cobre pentahidratado                               |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{CuO}_4$ | 2-etil hexanoato de cobre                                     |
| CuNps:                                   | Nanopartículas de cobre                                       |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{CuO}_4$ | 2-etil hexanoato de cobre                                     |
| DLS:                                     | Dispersão de luz dinâmica                                     |
| DRX:                                     | Difratometria de Raios X                                      |
| $\text{H}_2\text{O}_2$ :                 | Peróxido de hidrogênio  |
| $\text{NaBH}_4$                          | Borohidreto de sódio  |
| MB                                       | Azul de metileno  |
| nm                                       | Nanômetros ( $10^{-9}$ m)                                     |
| Nps                                      | Nanopartículas  |
| PS                                       | Poliestireno  |
| PS/CuNPs                                 | Espuma de poliestireno impregnada com nanopartículas de cobre |
| SPR                                      | Superfície plasmônica de ressonância                          |
| TIPS                                     | Método de separação de fases induzido termicamente            |
| W  | Razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}$                   |
| $\mu\text{L}$                            | Microlitro ( $10^{-6}$ L)                                     |
| UV-VIS                                   | Espectrometria na região do Ultra - Violeta visível           |

## SUMÁRIO

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>11</b> |
| <b>2</b>   | <b>OBJETIVOS.....</b>   | <b>13</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Objetivo Geral.....</b>  | <b>13</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Objetivos Específicos.....</b>   | <b>13</b> |
| <b>3</b>   | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>   | <b>14</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Um breve histórico sobre nanociência e nanomateriais.....</b>                                | <b>14</b> |
| <b>3.2</b> | <b>Síntese de nanopartículas metálicas.....</b>   | <b>15</b> |
| <b>3.3</b> | <b>Nanopartículas metálicas como catalisadores.....</b>   | <b>17</b> |
| <b>3.4</b> | <b>Nanopartículas de cobre.....</b>   | <b>18</b> |
| <b>3.5</b> | <b>Agentes funcionalizantes.....</b>  | <b>20</b> |
| <b>3.6</b> | <b>Matrizes de suporte poliméricas.....</b>   | <b>21</b> |
| <b>3.7</b> | <b>Superfície plasmônica de ressonância.....</b>  | <b>22</b> |
| <b>3.8</b> | <b>Oxidação do azul de metileno pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por CuNPs.....</b>   | <b>24</b> |
| <b>4</b>   | <b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>   | <b>26</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Etapa 1: Preparação das nanopartículas de Cu.....</b>  | <b>26</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Etapa 2: Preparação das espumas poliméricas impregnadas com nanopartículas de cobre.....</b> | <b>30</b> |
| <b>4.3</b> | <b>Etapa 3: Avaliação catalítica das espumas PS/CuNP.....</b>                                   | <b>31</b> |
| <b>4.4</b> | <b>Caracterização do Material.....</b>  | <b>32</b> |
| <b>5</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>  | <b>34</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Caracterização da dispersão coloidal.....</b>  | <b>34</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Tamanho médio das CuNPs.....</b>   | <b>35</b> |
| <b>5.3</b> | <b>Cinética da reação catalítica.....</b>   | <b>37</b> |
| <b>5.4</b> | <b>Caracterização das espumas PS/CuNPs.....</b>   | <b>42</b> |
| <b>6</b>   | <b>CONCLUSÕES.....</b>  | <b>45</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS.....</b>   | <b>47</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A pesquisa tecnológica foi a força motriz no decorrer de sua história para o desenvolvimento humano. O homem sempre descobriu novas técnicas e materiais que lhe permitissem alcançar um estilo de vida mais seguro e confortável. No decorrer desse desenvolvimento sempre surgiram novas ciências para se estudar aquele campo tecnológico recém descoberto, para que assim a humanidade continuasse a se desenvolver em todas as vertentes do seu “leque” tecnológico.

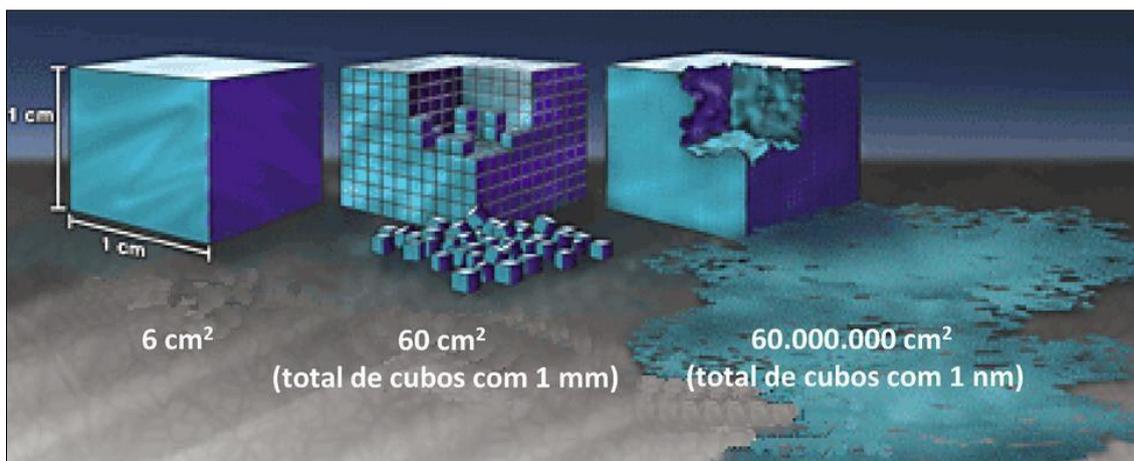
A necessidade sempre ditou para nossa sociedade o caminho que a ciência deveria seguir, e foi exatamente a necessidade por materiais novos, bem como propriedades novas, que vem impulsionando o campo da nanociência, uma área que até pouco tempo atrás ainda não existia, a desenvolver materiais em escala nanométrica.

A compreensão do que vem a ser um nanomaterial, por definição, pode ser expressa segundo alguns autores (Paschoalino, 2010; Silva, 2019): Uma partícula que apresenta pelo menos uma de suas dimensões na faixa entre 1-100 nanômetros (1 nanômetro =  $10^{-9}$  m). Para se ter uma ideia do tamanho de um nanômetro, vale ressaltar que a célula sanguínea só é visível ao microscópio óptico e esta possuiem média 7  $\mu$ m de diâmetro que é equivalente a 7.000 nm, ou seja, uma célula sanguínea pode chegar a ser de 70 a 7000 vezes maior que uma nanopartícula (Kishen, 2016) citado por (Silva, 2019).

A razão para se buscar materiais nanoparticulados, é que algumas propriedades desses materiais só começam a se manifestar a partir do seu nível nanométrico, principalmente propriedades relacionadas a área superficial. Para representar melhor isso consideremos a área superficial de um cubo de 1 cm de lado, que é de  $6 \text{ cm}^2$  para um volume de  $1 \text{ cm}^3$ . Ao reduzir a aresta do cubo para 1 mm, para um volume total de  $1 \text{ cm}^3$ , existem 1000 cubos, cuja área superficial totaliza  $60 \text{ cm}^2$ .

Se as dimensões forem expressas em uma escala nanométrica, isto é, admitindo que cada cubo tem 1 nm de lado, existem 1021 cubos por  $1 \text{ cm}^3$  de volume total, e a área superficial daí resultante é agora de  $60.000.000 \text{ cm}^2$  (Martins 2012), como pode ser visto na figura 1.

**Figura 1** - Evolução da área superficial com a diminuição das dimensões de um cubo.



Fonte: Martins (2012).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 – Objetivo geral

- 1) Sintetizar nanopartículas de cobre (CuNPs) através do método químico por via úmida, e impregná-las em espumas de poliestireno.
- 2) Avaliar o potencial catalítico das nanoespumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de cobre (PS/CuNPs) na degradação química do corante azul de metileno.

### 2.2 Objetivos específicos

- 1) Impregnar nanopartículas de cobre, sintetizadas por meio da solução aquosa de dois agentes precursores diferentes,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ou etilhexanoato de cobre, em espumas de poliestireno.
- 2) Reduzir o íon  $\text{Cu(II)}$  a  $\text{Cu(0)}$  utilizando borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente redutor, antes de sintetizar a matriz polimérica.
- 3) Caracterizar as CuNP's e espumas através das técnicas analíticas de espectroscopia de absorção molecular na região do visível (UV – VIS), Difração de luz dinâmica (DLS) e Difractometria de Raios X (DRX).
- 4) Investigar a influência de parâmetros de síntese, como concentração de poliestireno, natureza do agente precursor de Cu e relação  $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}$  (W), no desempenho catalítico das espumas.
- 5) Avaliar a cinética reacional da oxidação química catalisada pelas espumas PS/CuNPs, do azul de metileno pelo peróxido de hidrogênio.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Um breve histórico sobre nanociência e nanomateriais

A sociedade tem nos últimos anos inovações no que diz respeito ao campo da nanociência e nanomateriais, pois até não muito tempo atrás esse era um território ainda desconhecido. Contudo, mesmo sem saber, o homem há muitos séculos já vinha sentindo os efeitos provocados por nanomateriais, ora benéficos ora não benéficos.

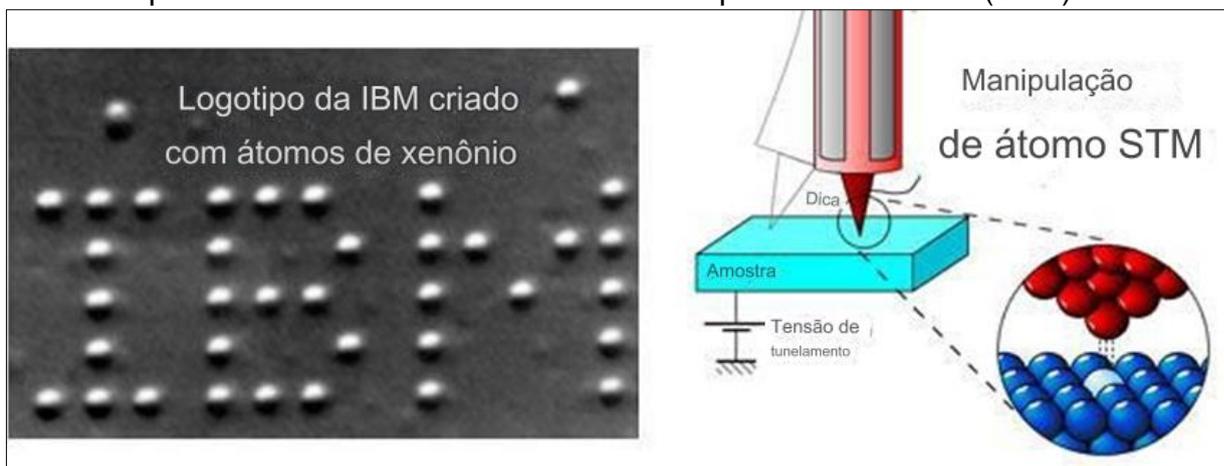
Vidros coloridos já eram produzidos na idade média, e a produção desses artefatos envolviam a dispersão de nanopartículas metálicas, como o cobre, ou até mesmo o ouro, durante sua modelagem. Como resultado disso, ocorriam fenômenos de difração e refração da luz, o que lhe conferiam mudanças na coloração desses materiais quando a luz incidiam sob os mesmos. As propriedades medicinais da prata já eram exploradas quando nanopartículas desse metal já eram utilizados na formulações de pomadas antibacterianas e cicatrizantes. E durante a revolução industrial, a sociedade já começou a sofrer com problemas respiratórios devido a inalação da fuligem resultante da queima do carvão usado para movimentar caldeiras.

As nanotecnologias podem ser entendidas, basicamente segundo Martinez (2013), como a capacidade humana de compreender, modificar e controlar a matéria em escala nanométrica. O surgimento da nanotecnologia como ciência deu-se em 1959, quando o físico norte americano Richard Feynman, vencedor do prêmio Nobel de física de 1959, palestrou durante o encontro da Sociedade Americana de Física, quando o mesmo questionou: *“Por que não podemos escrever os volumes inteiros de uma enciclopédia na cabeça de um alfinete?”* prevendo assim o nascimento da nanociência.

Mas foi somente em 1980, com a patente da invenção do microscópio de efeito de túnel, da sigla em inglês STM, foi que a nanotecnologia começou a dar passos maiores no universo científico. Esse recurso tecnológico permitiu pela primeira vez a visualização de átomos e sua combinação em estruturas. Em 1990, com o uso da mesma tecnologia, também foi possível manipular átomos individualmente, quando cientistas da empresa IBM, que detinha a patente do STM, posicionou 35 átomos de xénon sob uma superfície para formar um logo com as

inicias da empresa.

**Figura 2** - Cientistas no IBM descobriram como posicionar átomos individuais numa superfície metálica utilizando um microscópio de efeito túnel (STM).



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

### 3.2 Síntese de nanopartículas metálicas

A nanociência dedica-se ao estudo e desenvolvimento de novos métodos de síntese e caracterização de nanomateriais e tem por objetivo controlar o tamanho, morfologia e as propriedades dos materiais, bem como compreender o seu comportamento. A nanotecnologia apresenta a habilidade de produzir novos nanomateriais a partir de recursos de escalas atômicas, que direciona cada átomo e molécula ao lugar almejado, Kishen (2016) citado por Silva (2019).

Martinez (2013) afirma que a redução no tamanho dos materiais leva ao surgimento de novas propriedades físicas e químicas, devido ao aparecimento de efeitos quânticos de tamanho e fenômenos de superfície, ou seja, um nanomaterial apresenta propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas diferentes quando em seu estado microscópico. Contudo, Santos (2010) também afirma que tais propriedades só se manifestam a partir de um determinado tamanho, chamado de tamanho crítico, abaixo do qual pelo menos uma de suas propriedades se revela diferente, sendo que para cada propriedade desse material existe um tamanho crítico específico, e para a mesma propriedade existem tamanhos críticos diferentes consoante os materiais. O interesse atual nos nanomateriais está baseado na exploração dessas propriedades únicas e dependentes do tamanho.

No campo da nanociência, é de suma importância a capacidade de produção de nanopartículas com composição, tamanho, morfologia e química de superfície bem

definidos, antes que elas possam ser empregadas em dispositivos ou até mesmo serem usadas diretamente (Zhang et al., 2008). Em termos tecnológicos, a preparação de nanomateriais consiste na manipulação da matéria em escala atômica e molecular de forma a desenvolver novos materiais e processos de fabricação. De acordo com Martins (2012), a preparação de partículas com controle restrito de tamanho e/ou morfologia uniforme é conseguida através da interação concentrada de átomos e moléculas durante o processo de síntese, que geralmente ocorre em fase líquida ou vapor.

Atualmente existem vários métodos de síntese de nanomateriais disponíveis, no caso de nanomateriais plasmônicos, segundo Zhang et. al (2008), podemos destacar 3 tipos principais: litografia por feixes de elétrons, litografia por nanoesferas e síntese coloidal. Dentre as citadas, a síntese coloidal pode ser definida como a mais vantajosa, pois pode ser reproduzida em qualquer laboratório por ser um método simples e de baixo custo, havendo ainda uma ampla flexibilidade na hora da escolha de agentes redutores, surfactantes, agentes de capeamento, etc, a serem aplicados no processo de síntese.

Outra vantagem do método de síntese coloidal, é que na formação de partículas coloidais em fase líquida a partir de soluções homogêneas, o químico poderá controlar com facilidade parâmetros que determinarão o tamanho, a morfologia, distribuição, dentre outras características das nanopartículas de interesse. Tais parâmetros consistem principalmente: na concentração de reagentes, temperatura, pH, presença de aditivos (tensoativos, polímeros, sais, etc), propriedades do solvente, etc. O método de síntese coloidal será o utilizado no presente trabalho.

Yasna L et al. (2017) afirma que o problema mais significativo na síntese de nanopartículas metálicas é a estabilização das partículas, onde elas tendem a se aglomerar e aumentar de tamanho, com posterior floculação. Esse problema de aglomeração pode ser evitado através do uso de um bom material de suporte. A utilização de polímeros para síntese de partículas metálicas tem se tornado uma opção viável, pois esse material pode atuar como agente estabilizador, por permitir um melhor controle no tamanho das partículas de metal, além de atuar como material de suporte para as mesmas.

De acordo com a literatura, os métodos de síntese química por via úmida, onde o de síntese coloidal anteriormente citado se encaixa, são os mais bem estabelecidos

para o desenvolvimento de NP's. Via de regra, nesse método é promovida a precipitação de um núcleo constituído por poucos átomos metálicos seguido pelo seu crescimento, num processo denominado de nucleação (Masala e Seshadri, 2004).

Se o processo de crescimento for bem controlado, é possível obter uma distribuição de tamanhos estreita de NPs monodispersas. O procedimento é preparar soluções em baixas concentrações de sais contendo o metal específico, esses sais metálicos recebem a denominação de reagente precursor. Na presença de um líquido com pH adequado, os sais se decompõem, liberando os íons metálicos, esses íons tendem a se unir e formar partículas. Se o crescimento dessas partículas é interrompido quando os núcleos ainda estão pequenos na faixa de tamanho nanométrico, NPs metálicas são obtidas. Para bloquear o crescimento das partículas, esses métodos geralmente incluem agentes de cobertura que se ligam aos átomos metálicos e impedem que eles se unam a outros átomos metálicos (Hernando A. et al., 2005).

Ainda de acordo com (Masala e Seshadri, 2004), como a concentração do reagente precursor que contém o metal deve ser muito baixa, a fim de se evitar o fenômeno da nucleação e conseqüentemente o crescimento de grandes NP's, o rendimento do produto final geralmente é da ordem de miligramas.

### **3.3 Nanopartículas metálicas como catalisadores**

A catálise é um campo bastante emergente dentro da química, e esse fato decorre da grande atenção que tem sido dada a essa área nas últimas décadas. Praticamente todos os processos químicos dentro dos mais variados campos da indústria passam por processos de catálise durante sua produção em pelo menos uma de suas etapas.

A catálise está classificada em dois tipos basicamente: A catálise homogênea, onde ambos os sistemas, reagentes e catalisadores, encontram-se em fases iguais. A catálise homogênea é mais ativa dentro do meio reacional, possuindo várias propriedades atrativas, como alta seletividade química e alta regioseletividade molecular, porém com a desvantagem da dificuldade de recuperação do catalisador, o que por vezes acaba inviabilizando sua aplicação em determinada situação.

Por outro lado, temos também a catálise heterogênea, que ocorre quando os reagentes e o catalisador encontram-se em fases distintas no meio reacional. Esse

tipo de catálise possui a vantagem de apresentar uma excelente estabilidade do catalisador, e o mais importante de tudo, possibilita a separação de forma simples do catalisador do meio reacional. No entanto, a catálise heterogênea possui uma desvantagem em relação a sua equivalente homogênea, que é o desempenho catalítico inferior, devido ao contato reduzido entre o catalisador e o substrato, o que acaba por exigir também um maior tempo de reação.

Babu e Karvembu (2013) afirma que, diante da necessidade de um sistema catalítico que abrangesse as vantagens de ambos os sistemas, homogêneo e heterogêneo, foi que surgiu o desenvolvimento da nanocatálise.

Ainda segundo Babu e Karvembu (2013), a nanocatálise pode oferecer atividade única com alta seletividade, devido ao tamanho nanométrico do catalisador sua área superficial irá aumentar drasticamente, aumentando assim o contato entre catalisador e substrato, bem como a insolubilidade do nanocatalisador no solvente reacional, irá tornar o catalisador heterogêneo, possibilitando assim sua fácil separação do meio após o término da reação.

De acordo com Hyunjoong K. et al. (2021), o desempenho dos nanocatalisadores é sensível às suas características físicas e químicas, o que exige no momento da síntese desses materiais, o emprego de procedimentos sintéticos adequados com confiabilidade e reprodutibilidade.

### **3.4 Nanopartículas de cobre**

Ao contrário de outros metais nobres, como platina, prata e ouro, o cobre é um metal de baixo custo e suas propriedades se assemelham a esses, algo que pode ser evidenciado apenas ao observar a posição do cobre na tabela periódica. Esse fato fez com que as CuNP's recebessem atenção especial dos pesquisadores nos últimos anos, devido ao seu potencial como catalisador, propriedades ópticas, elétricas, antifúngicas e antibacterianas (Dinda, 2015).

De acordo com Xim Y. et al (2021), Au, Ag e Cu são os metais plasmônicos dominantes que atingem propriedades de superfície plasmônica de ressonância (SPR) com alto fator de qualidade em toda a região visível. Do ponto de vista econômico, o custo de Au e Ag é 36.000 e 320 vezes maior do que o cobre, respectivamente. Conseqüentemente, com custo extremamente baixo e resposta SPR eficiente na região do visível, o Cu é uma substituição promissora para Au e Ag,

especialmente para aplicações práticas em indústrias químicas.

Além de sua alta disponibilidade e baixo custo, o cobre também torna-se atraente por promover uma variedade de reações químicas, devido a seus vários estados de oxidação ( $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu (I)}$  e  $\text{Cu (II)}$ ), que irão auxiliar a reatividade através das vias de um ou dois elétrons.

Deka P. et al (2019) afirma que devido a suas propriedades únicas, a exemplo do fenômeno SPR, os nanomateriais a base de cobre têm encontrado uma ampla gama de aplicações nos campos da ciência e tecnologia, a exemplo de catálise, fotocatálise, nanocondutores, etc. Além disso, seu alto ponto de ebulição o torna compatível com reações que ocorrem a altas temperaturas, pois o mesmo mantém sua estabilidade nessas faixas, tornando-o a escolha ideal para reações do tipo transformações orgânicas, reações assistidas por micro-ondas, reações a pressões elevadas, reações em fase de vapor, etc.

Contudo, a síntese de nanomateriais a base de cobre trouxe também alguns problemas relativos a escolha desse metal em particular, como a agregação de nanopartículas e a oxidação para formar óxido de cobre, isso porque a forma de óxido desse metal é mais estável do que a forma metálica pura. Esses problemas podem ser sanados por vias distintas, sendo as principais a serem adotadas mais comumente:

- a) Promovendo sua síntese em uma atmosfera de gás inerte, evitando assim que o oxigênio presente no ar atmosférico promova a oxidação do cobre das nanopartículas de interesse.
- b) Adotando-se o uso de agentes químio redutores/estabilizadores, inclusive de origem vegetal, que é definida de síntese verde. Renganathan (2014), relata que a síntese verde de nanopartículas de diversos metais pode ser alcançada utilizando-se extratos vegetais de plantas como *Capparis zelanica*, neem, etc, como agentes redutores, que também agem como estabilizadores, afirmando inclusive que este método apresenta vantagens sobre outros, como a redução química, fotoquímica, eletroquímica, etc. Outros exemplos desses agentes são alguns compostos orgânicos, como tióis, glicose, surfactantes, polímeros etc.
- c) Através da adição de agentes que possuem moléculas de grande volume (agentes funcionalizantes), que devido a esse grande volume impedem a agregação de partículas no processo de difusão. Os exemplos mais comuns desses agentes são compostos orgânicos volumosos como o dodecanotiol, trifenilfosfina, doxirrubicina,

etc.

A síntese de CuNPs envolve a redução de fontes de Cu (I) ou Cu (II). O mecanismo geral para a formação de CuNPs envolvem principalmente a redução do material de partida, também chamado de reagente precursor, seguido pela estabilização das CuNPs com um agente estabilizante a fim de controlar seu tamanho e agregação (Deka P. et al, 2019).

Há ainda a etapa de redução, que pode ser realizada com uso de substâncias químicas, como agentes redutores, ou outras fontes, a exemplo de radiação ultra violeta, infra vermelho, etc, que irão promover a redução a  $\text{Cu}^0$  das fontes primárias de cobre através da transferência de elétrons.

Atualmente, vários métodos de síntese de CuNP's estão disponíveis, como por exemplo a síntese química úmida, síntese por micro-ondas, biossíntese com auxílio de bactérias e fungos, método sonoquímico, eletroquímico, fotoquímico, tratamento térmico, deposição catódica. (Powar, 2019).

O tamanho e a forma dos nanomateriais de cobre determinam diretamente as propriedades plasmônicas e ópticas correspondentes. Até agora, os nanomateriais de cobre sintetizados incluem principalmente: nanoesferas de cobre, nanofios de cobre, nanobastões de cobre, nanoplacas de cobre, nanofolhas de cobre e cobre poroso, o que leva para a potencial aplicação de nanomateriais de cobre em vários campos (Xin Y. et al, 2021).

### **3.5 Agentes funcionalizantes**

De acordo com os métodos apresentados, é possível obter nanopartículas com diferentes morfologias e propriedades. Entretanto, as características da superfície do material também são decisivas na correta aplicação dessas nanopartículas. Diante disso, é reportada na literatura uma série de agentes ligantes, os quais possuem a propriedade de adicionar grupos funcionais na superfície da nanopartícula, modificando suas propriedades químicas e sua reatividade. Esses ligantes, denominados na ciência dos materiais de funcionalizantes, atuam estabilizando as nanopartículas contra a agregação e a precipitação, limitando seu crescimento e melhorando a sua reatividade (Fechine 2020).

É importante mencionar que a natureza dos ligantes pode ser hidrofílica ou hidrofóbica. Em solventes orgânicos, a superfície das nanopartículas pode ser

coberta com moléculas apolares, prevenindo a agregação do núcleo metálico das nanopartículas, devido aos efeitos repulsivos. Por sua vez, em soluções aquosas, a interação entre a nanopartícula e os ligantes é basicamente a mesma, contudo surgem efeitos diferentes que justificam sua estabilidade.

### **3.6 Matrizes de suporte poliméricas**

As NPs cataliticamente ativas são geralmente ancoradas na superfície de materiais de suporte, denominados também de matrizes, antes de serem aplicadas em reações catalíticas. As matrizes de suporte possuem a finalidade de evitar a aglomeração de NPs e também para garantir condutividade elétrica suficiente. Além disso, os materiais de suporte também podem afetar as propriedades catalíticas das NPs através de interações metal-suporte. Sendo assim, a estabilidade das matrizes de suporte tornam-se significativas, especialmente quando as condições de operação são severas ou é necessário uma operação de longo prazo (Hyunjoong et al, 2021).

Paschoalino (2010) afirma que nanomateriais dificilmente serão adicionados diretamente aos meios de interesse. A principal razão disso, é que após seu uso, os mesmos precisarão ser removidos do meio, e essa remoção pode representar um grande problema. Sendo assim, nanomateriais são usados principalmente na forma suportada, sob diferentes superfícies, que podem ser polímeros, vidros, ou até mesmo minerais naturais ou sintéticos.

A escolha da matriz mais adequada em caso deve respeitar alguns princípios como compatibilidade com o material que nela será impregnado, que deve ser inerte, de baixo custo e não devendo ser agressivo ao meio ambiente, com processos de síntese simplificados. Sanchez (2014) ressalta ainda que outro fator determinante para a obtenção de materiais nanoestruturados é a dispersão uniforme das partículas na matriz de interesse.

Os esforços para imobilização de NPs nas suas matrizes foca-se principalmente na interação entre as nanopartículas e o material de suporte, além do mais, quando esses nanomateriais encontram-se na sua forma suportada, o consumo de insumos reduz drasticamente, assim como a separação das nanopartículas do meio ocorrerá facilmente após seu uso (Lenz, 2017).

Outra vantagem importante que foi relatada em alguns estudos, como o de Lenz (2017) e Assis (2016) é a possibilidade de reutilização das matrizes

impregnadas com nanometais. Nanoespumas de poliestireno impregnadas com  $\text{SnO}_2$  apresentaram desempenho satisfatório na remoção de poluentes orgânicos após 4 ciclos de uso, bem como matrizes vítreas de boro-fosfato impregnadas com cobre, também apresentaram rendimento satisfatório após 3 ciclos. Em ambos os casos, após o fim de cada ciclo as matrizes eram lavadas com o solvente mais adequado para cada caso.

No caso das CuNPs, segundo Zuraev et al (2018), quando suportadas em matrizes poliméricas, as NPs são resistentes a oxidação por ação do ar e de água, sendo assim, a matriz polimérica aumenta a estabilidade das partículas, alterando sua sensibilidade inerente ao oxigênio e a água.

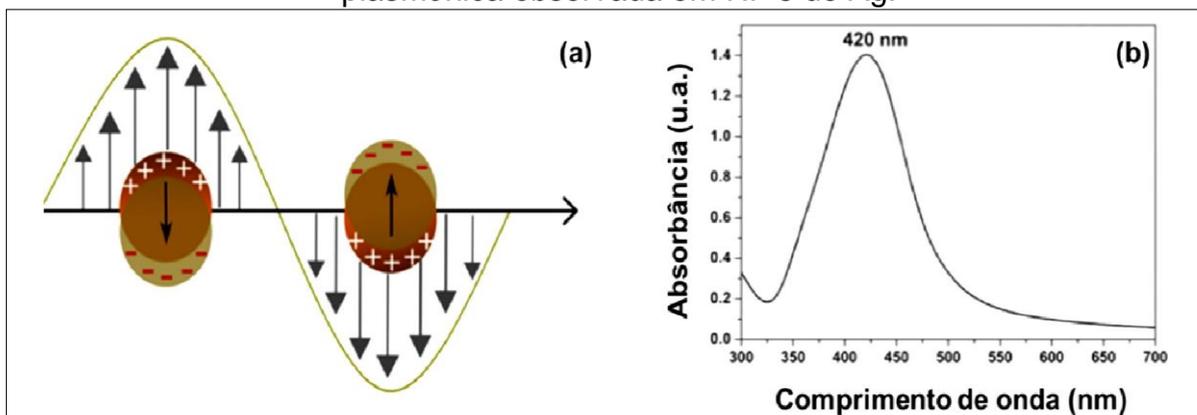
### **3.7 Superfície plasmônica de ressonância (SPR)**

Recentemente, nanocompósitos a base de polímeros estão sendo considerados materiais versáteis para diversos tipos de aplicações científicas e tecnológicas, devido ao fato de que a incorporação desse material em matrizes poliméricas afetarem suas propriedades ópticas de ressonância, devido ao efeito denominado de SPR, ou efeito da superfície plasmônica de ressonância.

De acordo com Ali (2016), o fenômeno SPR ocorre quando um campo eletromagnético conduz a uma oscilação coletiva de elétrons livres de NP's metálicas, criando assim um efeito de ressonância. Essa ressonância cria um campo elétrico no local da superfície da nanopartícula, e esse campo pode ser usado para manipular as interações entre a luz e a matéria.

Outra explicação do fenômeno SPR é dada por Fehine (2020), que o define como um fenômeno comum observado em nanopartículas metálicas, que pode ser explicado quando uma pequena nanopartícula esférica de algum metal é exposta à luz e o campo eletromagnético faz com que os elétrons de condução oscilem de maneira coerente. Devido ao deslocamento da nuvem eletrônica, forças de atração como as de Coulomb irão surgir entre o núcleo atômico e a nuvem de elétrons, resultando na oscilação da nuvem de elétrons em relação a estrutura nuclear. O efeito SPR pode ser visualizado na figura 3.

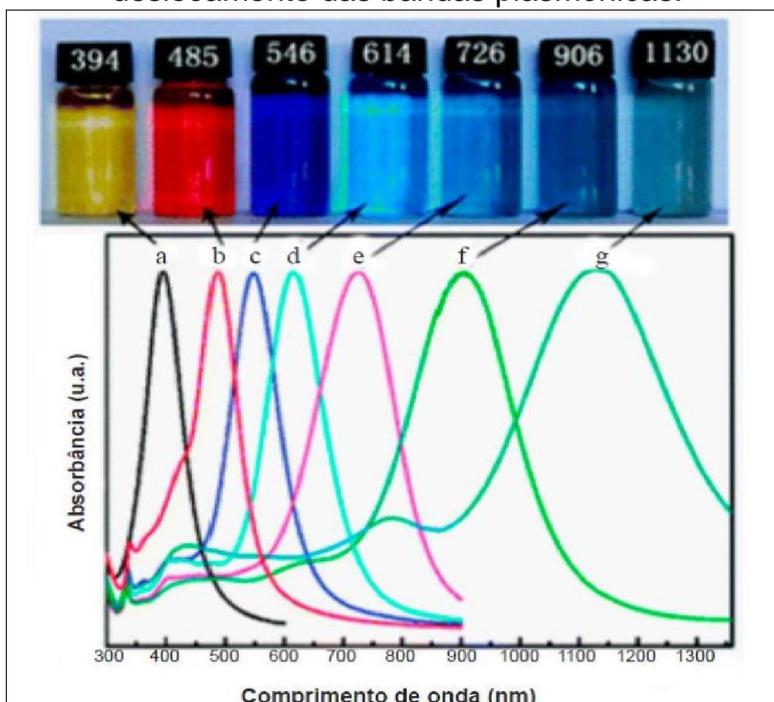
**Figura 3** - (a) Superfície Plasmônica de Ressonância em NP's metálicas. (b) Banda plasmônica observada em NP's de Ag.



Fonte: Fachine (2020).

Ainda de acordo com Fachine (2020), o fenômeno da SPR pode ainda ser utilizado para identificar nanopartículas metálicas em amostras, isso porque a banda SPR pode ser avaliada por espectroscopia UV - VIS, conforme observado na figura 3(b). É possível ainda visualizar diferentes colorações em suspensões de nanopartículas de um mesmo metal, isso porque o espectro de absorção máximo reflete também no tamanho, morfologia e espalhamento de cor das nanopartículas (Figura 4).

**Figura 4** Coloração de suspensões de AgNPs de diferentes tamanhos e deslocamento das bandas plasmônicas.



Fonte: Fachine (2020).

Quando os metais plasmônicos são iluminados, o fenômeno SPR essencialmente confina a energia da luz às superfícies dos metais plasmônicos na forma de campos eletromagnéticos. A intensidade dos campos eletromagnéticos decai drasticamente com o aumento da distância da superfície. Uma partícula plasmônica isolada é capaz de promover a intensidade da luz incidente de  $10^3$  vezes a até  $10^4$  -  $10^6$  vezes em cantos ou pontos pontiagudos da partícula.

Essas regiões com campos de intensidade extremamente alta são os chamados pontos quentes, que podem afetar potencialmente a quimissorção e a ativação de reagentes na fotocatalise (Xin Y et al, 2014). Os elétrons de condução de nanopartículas metálicas, como Au, Ag e Cu por exemplo, podem ganhar energia de luz visível através do efeito de SPR, podendo assim usar a maior parte dessa energia obtida através de luz solar para melhorar o rendimento da síntese química à temperatura e pressão ambiente. Estudos sobre reações acionadas por luz catalisadas por nanopartículas metálicas formam a base de um novo campo na fotocatalise (Guo X. et al, 2014).

Apesar do cobre exibir uma forte absorção na faixa correspondente ao fenômeno SPR, entre 550 a 600 nm aproximadamente, sua síntese e utilização como nanocatalisador ainda pode representar um desafio por conta de sua estabilidade química, pois as CuNPs são facilmente oxidadas a  $\text{Cu}_2\text{O}$  ou  $\text{CuO}$  na presença do ar ou vestígios de oxigênio.

### **3.8 Oxidação do azul de metileno pelo peróxido de hidrogênio**

A catálise da oxidação do corante pelo peróxido de hidrogênio representa um aspecto crucial no contexto deste estudo. O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é amplamente reconhecido como um agente oxidante eficaz e, quando combinado com um catalisador apropriado, pode desencadear reações de oxidação altamente seletivas e eficientes.

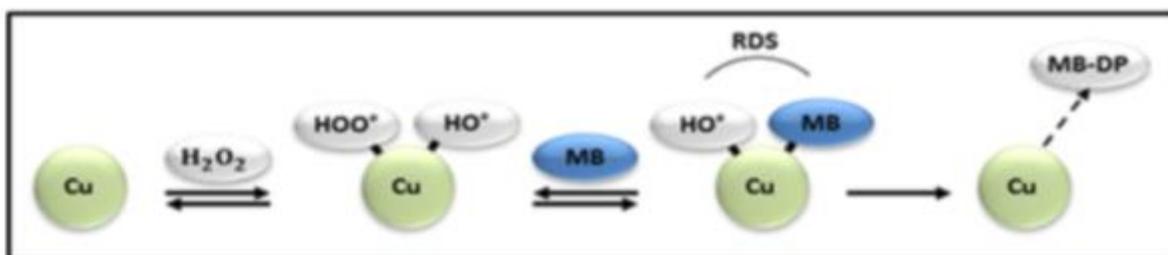
No presente trabalho, as espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de cobre atuam como catalisadores na oxidação do azul de metileno pelo peróxido de hidrogênio. A presença do cobre na matriz polimérica confere propriedades catalíticas essenciais, proporcionando ativação superficial que facilita a interação entre o corante e o peróxido de hidrogênio

A reação de oxidação é presumivelmente iniciada pela adsorção do peróxido de hidrogênio na superfície do catalisador, promovendo a formação de espécies reativas de oxigênio. As nanopartículas de cobre, em sua forma metálica ou em estados de oxidação específicos, desempenham um papel fundamental na decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila altamente reativos, que, por sua vez, promovem a oxidação do corante.

A eficiência da catálise é diretamente influenciada pela natureza e distribuição das nanopartículas de cobre na matriz de poliestireno. A análise detalhada das propriedades morfológicas e químicas das espumas poliméricas modificadas com nanopartículas metálicas proporcionam um campo de pesquisas interessante sobre o papel dessas nanopartículas na catálise da oxidação (Alonso, 2019).

É importante destacar que a escolha do peróxido de hidrogênio como agente oxidante é significativa devido à sua natureza amigável ao meio ambiente, não gerando subprodutos tóxicos indesejados. Além disso, a catálise efetiva do processo contribui para a eficiência global da remoção do azul de metileno, ressaltando a importância da interação sinérgica entre o catalisador e o agente oxidante, através de um mecanismo chamado de Langmuir-Hinshelwood, representado na figura 5:

**Figura 5** Mecanismo Langmuir-Hinshelwood da oxidação do MB pelo  $H_2O_2$  na presença de CuNPs.



Fonte: Ndolomingo M. J. (2015).

Ao compreender os mecanismos de catálise da oxidação, este estudo não apenas avança na compreensão fundamental dos processos envolvidos, mas também fornece informações valiosas para o design racional de materiais catalíticos para a degradação de corantes em meios aquosos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho em questão foi desenvolvido no Laboratório de Físico - Química, localizado no Complexo de Laboratórios do Campus I da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, no município de Campina Grande - PB.

A metodologia experimental aplicada neste trabalho está dividida em 3 etapas, sendo estas: (1) Síntese das soluções coloidais de nanopartículas de cobre; (2) Síntese das espumas PS/CuNP e (3) Avaliação catalítica das espumas PS/CuNP. Todas as etapas serão descritas mais à frente.

A razão da escolha de dois reagentes precursores de cobre distintos se deu na tentativa de avaliar uma possível diferença na síntese e na eficiência catalítica de ambos os reagentes.

### Solventes e reagentes

- Água destilada;
- Ciclohexano PA (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) - Neon;
- 2-etilexil sulfossuccinato de sódio PA (C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>NaO<sub>7</sub>S) - Vetec;
- Sulfato de cobre penta hidratado PA (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) – Sol Tech;
- 2 etilhexanoato de cobre PA;
- Borohidreto de sódio PA (NaBH<sub>4</sub>) – ACS Científica;
- Resina de Poliestireno (PS) – Sigma-Aldrich;
- Azul de Metileno PA - Synth;
- Peróxido de Hidrogênio 35% (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) - Neon.

### **4.1 Etapa 1: Preparação das nanopartículas de Cu**

De acordo com a metodologia proposta por Pileni (1992), a síntese do colóide contendo as nanopartículas de cobre consiste basicamente na mistura de duas microemulsões micelares, uma contendo o agente redutor na fase aquosa, e a outra contendo o reagente precursor de cobre na fase aquosa. Como resultado disso teremos uma microemulsão micelar reversa do tipo água em óleo (w/o).

Para a preparação das microemulsões, o reagente 2-etilexil sulfossuccinato de sódio, também conhecido como AOT, é utilizado como surfactante. As microemulsões são sintetizadas a partir da dissolução direta do AOT no solvente ciclohexano, cuja

concentração do AOT é igual a 0,1 M. A concentração do reagente precursor de cobre está fixada em 0,1 M, conforme proposto por Oliveira (2011). As microemulsões micelares foram preparadas utilizando-se dois valores distintos da razão molar  $[H_2O]/[AOT]$  (W), nos valores  $W = 7$  e  $W = 13$ .

A fim de se facilitar o preparo das soluções coloidais que contém as nanopartículas de cobre, inicialmente foi preparado uma solução estoque de AOT em ciclohexano, na concentração de 0,1 M. Essa solução estoque foi utilizada na preparação de todas as microemulsões desse experimento. A seguir será apresentado o modo de preparação de todas as microemulsões utilizadas nesse trabalho:

1) *Microemulsão contendo o agente redutor  $NaBH_4$* : É a microemulsão contendo o agente redutor que promoverá a reação de redução das espécies de  $Cu^{2+}$  a  $Cu^0$ . Inicialmente é preparado uma solução aquosa de  $NaBH_4$  0,1 M, que deve ser preparada apenas no momento de sua utilização, pois essa solução libera gás  $H_2$ , razão pela qual não pode ser armazenada em estoque. Para o preparo dessa microemulsão, é coletado um volume de 5 mL da solução estoque de AOT, que é transferido para um becker de 50 mL, em seguida adiciona-se o volume correspondente de solução aquosa  $NaBH_4$  0,1 M, conforme o valor de W, que está descrito na tabela 1 seguir:

**Tabela 1** - Volume de solução  $NaBH_4$  utilizado no preparo das soluções coloidais.

| Volume de solução $NaBH_4$ correspondente a W |              |
|---|--------------|
| $W = H_2O/[AOT]$                              | V ( $\mu$ L) |
| 7   | 63 $\mu$ L   |
| 13  | 117 $\mu$ L  |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

Após a adição da solução aquosa de borohidreto de sódio a solução estoque de AOT, o conjunto ficará sob agitação magnética durante 5 minutos, para que ocorra a dissolução do agente redutor na fase orgânica, de acordo com a metodologia proposta por Ridley (2020).

Para a preparação das microemulsões contendo as espécies de Cu, foram utilizados dois reagentes precursores distintos, onde cada um será testado em um sistema diferente. Ambos os sistemas utilizarão os mesmos valores de W já citados anteriormente.

2) *Microemulsão contendo o reagente precursor  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$* : Primeiramente prepara-se uma solução estoque  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  na concentração de 0,1 M. Essa solução estoque será utilizada ao longo de todo experimento para o preparo das microemulsões do reagente precursor em questão. Para o preparo da microemulsão contendo o precursor  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , inicialmente coleta-se 5 mL da solução estoque AOT 0,1 M, onde esse volume é transferido para um becker de 50 mL. Em seguida adiciona-se o volume correspondente de solução aquosa de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,1 M, conforme o valor de W, que está descrito na tabela 2 a seguir:

**Tabela 2** - Volume de solução  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  utilizado no preparo das soluções coloidais.

| Volume de solução $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ correspondente a W |                     |
|--|---------------------|
| $W = \text{H}_2\text{O}/[\text{AOT}]$  | V ( $\mu\text{L}$ ) |
| 7  | 63 $\mu\text{L}$    |
| 13   | 117 $\mu\text{L}$   |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

Após a adição da solução aquosa de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,1 M a solução estoque de AOT, promove-se uma rápida agitação manual e em seguida todo o conteúdo do becker é despejado sob a microemulsão contendo o agente redutor, que foi preparada anteriormente e que encontra-se sob agitação magnética. No momento em que as duas microemulsões são combinadas, é notada uma mudança na coloração do meio, que passa de azul esverdeado (típica do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) para um tom mais escuro de marrom, evidenciando assim a redução esperada das espécies de Cu.

Após a combinação das duas microemulsões, o conjunto é deixado sob agitação magnética por um período de 30 minutos, conforme metodologia proposta por Ridley (2020).

3) *Microemulsão contendo o reagente precursor 2 etilhexanoato de cobre*: Para o preparo dessa microemulsão específica, foi preparada uma solução estoque do

reagente precursor 2 etilhexanoato de cobre em ciclohexano na concentração de 0,01 M. Essa solução estoque será utilizada ao longo de todo o experimento para o preparo das microemulsões do reagente precursor em questão. Para o preparo da microemulsão contendo o reagente precursor 2 etilhexanoato de cobre, inicialmente coletou-se um volume correspondente da solução estoque de AOT (conforme o valor de  $W$  correspondente), que foi transferido para um becker de 50 mL. Em seguida, a esse mesmo becker foi adicionado o volume correspondente da solução estoque do 2 etilhexanoato de cobre, e a esse mesmo conjunto, também foi adicionado um volume correspondente de  $H_2O$ , a fim de se manter inalterado os valores de  $W$ , uma vez que o 2 etilhexanoato de cobre se solubiliza em ciclohexano, ao invés da água. Na tabela 3 a seguir pode-se observar os volumes correspondentes de cada reagente, de acordo com o valor de  $W$  correspondente.

**Tabela 3** Volume de solução 2- etilhexanoato de cobre e  $H_2O$  utilizado no preparo das soluções coloidais.

| <b>Volume da solução de 2- etilhexanoato de cobre e <math>H_2O</math> correspondente a <math>W</math></b> |                                       |                    |
|---|---------------------------------------|--------------------|
| $W = H_2O/[AOT]$  | 2- etilhexanoato de cobre ( $\mu L$ ) | $H_2O$ ( $\mu L$ ) |
| 7   | 630 $\mu L$                           | 63 $\mu L$         |
| 13  | 1170 $\mu L$                          | 117 $\mu L$        |

**Fonte:** Elaborada pelo autor, 2023.

Após a adição da solução do reagente precursor e da água na solução de AOT, todo sistema é submetido a uma rápida agitação manual para logo em seguida o conteúdo ser vertido sob a microemulsão contendo o agente redutor preparada anteriormente, que já se encontra sob agitação magnética.

Assim como acontece no sistema de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , a coloração observada no meio também muda, de azul esverdeado para marrom, o que nos mostra que houve a redução esperada das espécies de Cu. Também de modo semelhante ao outro sistema, após a combinação das duas microemulsões, o conjunto é deixado sob agitação magnética por um período de 30 minutos, conforme metodologia proposta por Ridley (2020).

Ao final de tudo, em ambos os sistemas, é esperado que se obtenha um sistema coloidal único de nanopartículas de cobre em fase orgânica, onde a resina polimérica de poliestireno será dissolvida e na sequência esse material será liofilizado, a fim de se obter e espuma de poliestireno dopada com nanopartículas de cobre (PS/CuNPs).

## 4.2 Etapa 2: Preparação das espumas poliméricas impregnadas com nanopartículas de cobre

As espumas foram obtidas através do método de separação de fases induzidas termicamente (TIPS), proposta por Aubert et al. (1985). Trata-se de um método onde o polímero é dissolvido diretamente no solvente e depois submetido a um processo de liofilização, onde o solvente será removido do meio, deixando para trás a espuma sintetizada.

Para esta etapa, foram selecionadas duas concentrações distintas de poliestireno (PS), sendo essas concentrações de 5% e 7% (m/v), que correspondem respectivamente a 0,0389 g / mL e 0,0545 g / mL.

Inicialmente, pesou-se a massa correspondente de poliestireno e adicionou-a na solução coloidal de nanopartículas de cobre, sintetizadas na etapa anterior. Essa solução coloidal irá atuar como o meio solvente desse sistema. Para que a solução coloidal, que têm o ciclohexano como solvente, consiga dissolver o poliestireno, é necessário que o solvente atinja a chamada temperatura teta ( $\theta$ ), que no caso do ciclohexano é de 36°C. Essa faixa de temperatura foi atingida colocando-se o conjunto sob aquecimento brando (banho maria) e agitação magnética.

A temperatura foi constantemente medida a fim de se evitar que ela aumentasse demais ao ponto de provocar a evaporação do solvente. Após a dissolução completa da massa de PS, que levou aproximadamente 40 minutos, a dispersão coloidal resultante foi levada para a etapa de liofilização, que foi realizada num sistema de congelamento e vácuo que pode ser visualizado na figura 6 a baixo.

**Figura 6** Sistema de liofilização utilizado na síntese das espumas.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

A dispersão coloidal era depositada sob a chapa de resfriamento, a uma temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ , onde permanecia durante 5 minutos. Após esse tempo o sistema de vácuo era acionado, onde a dispersão permanecia durante 1 hora liofilizando, sob uma pressão negativa de  $-0,95\text{ atm}$ . Após esse período, o vácuo era então desligado e as espumas estavam prontas sob a chapa. Cada espuma utilizou um volume de 1 mL para ser sintetizada e a coloração final apresentada pelas mesmas foi em tom de marrom, conforme pode ser observado na figura 7 seguir.

**Figura 7** - Espumas de poliestireno já sintetizadas.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

#### **4.3 Etapa 3: Avaliação catalítica das espumas PS/CuNP.**

A avaliação da eficiência catalítica da espuma sintetizada foi testada na degradação química (oxidação) de uma solução do corante azul de metileno (MB) na concentração de  $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ . Foi preparado uma solução estoque do MB na concentração já citada, onde a mesma foi utilizada em todos os ensaios desse experimento.

Primeiramente, em um becker de 50 mL é depositado uma espuma de PS/CuNP, e sob esta é colocado um pedaço de tela de nylon para que a espuma permaneça submersa quando os líquidos forem adicionados ao becker.

No becker contendo a espuma, foi transferido 20 mL da solução do corante MB, e o conjunto foi colocado sob agitação magnética em temperatura ambiente, durante o período de 5 minutos, para que houvesse tempo do corante adsorver na superfície da espuma. Após os 5 minutos de agitação, adicionou-se ao meio 20 mL

de solução de peróxido de hidrogênio a 3,5 %. A partir daí iniciou-se a reação de oxidação, que foi monitorada por um período de 10 minutos, onde a cada 30 segundos era coletada uma alíquota de 250 µL para a leitura espectrofotométrica UV-VIS. Na tabela 4 a seguir é mostrado os valores de proporção molar utilizados nessa etapa:

**Tabela 4** - Razão molar entre o corante e o agente oxidante utilizado nos ensaios catalíticos.

| w  | Reagente precursor                      | Concentração de PS | Razão molar (MB:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) |
|----|---|--------------------|---|
| 7  | <i>CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O</i> | 5%                 | 1:40  |
| 7  | <i>2 etilhexanoato de Cu</i>            | 5%                 | 1:40  |
| 13 | <i>CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O</i> | 7%                 | 1:40  |
| 13 | <i>2 etilhexanoato de Cu</i>            | 7%                 | 1:40  |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

#### 4.4 Instrumentos e técnicas

A fim de se caracterizar as dispersões coloidais, as espumas PS/CuNPs e o desempenho catalítico, algumas técnicas de análise foram utilizadas nesse experimento:

##### 1) Espectroscopia na região do visível (UV-VIS)

A espectroscopia na região do visível foi a primeira e principal técnica instrumental utilizada nesse trabalho para caracterizar tanto as dispersões coloidais, quanto a avaliação do desempenho catalítico das espumas na oxidação do corante. Foi através dessa técnica que se pôde ter uma ideia em relação a forma e tamanho das nanopartículas.

A fim de se caracterizar todos os materiais já descritos anteriormente, foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu) modelo UV-1800. A faixa de comprimento de onda utilizado na caracterização dos coloides e na avaliação catalítica foi de 800 – 300 nm. Para ambos os casos, coletava-se uma alíquota de 250 µL do material puro, onde esse era disperso em 2,25 mL do solvente

correspondente, e todo o material era então transferido para uma cubeta de vidro para que então fosse submetido a leitura no espectrofotômetro.

Na caracterização das dispersões coloidais, foi realizada uma única leitura, imediatamente após a síntese do material. Para o desempenho da catálise, foram coletadas alíquotas para serem lidas posteriormente ao final do procedimento.

## 2) Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

As análises de dispersão de luz dinâmica (DLS) foram realizadas em todas as amostras de dispersões coloidais obtidas nesse experimento, com o intuito de determinar o diâmetro médio das CuNPs. As leituras foram realizadas na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitário (EXTRABES - UEPB), localizado na cidade de Campina Grande - PB.

A instrumentação utilizada para a medição foi um contador de partículas NANOBROOK SERIES, da marca Brookhaven Instruments, configurado com os seguintes parâmetros de análise: ângulo de detecção de 90° e cubetas de vidro no volume de 2,5 mL.

## 3) Difractometria de raio – X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada nesse experimento com a finalidade de comprovar a presença de nanopartículas de cobre metálico nas espumas poliméricas, após a adição das mesmas na matriz de poliestireno.

A técnica de difratometria de raios X é utilizada para caracterização de materiais sólidos com estrutura cristalina. Consiste no espalhamento da radiação eletromagnética através de um arranjo periódico de centros de espalhamento, com espaçamento na mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente (Texeira 2014, citado por Silva 2021).

As análises DRX foram executadas pelo laboratório do Grupo de polímeros e nanoestruturas – GPAN, no campus de Toledo, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UFTPR. A instrumentação utilizada foi um difratômetro RIGAKU modelo SmartLab SE.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise detalhada das espumas modificadas por meio de técnicas como difratometria de raios X (DRX), difração de dispersão de luz dinâmica (DLS) e espectroscopia ultra violeta na região do visível (UV-VIS) proporciona dados relevantes sobre a morfologia e a estrutura química dos materiais. Essas características são fundamentais para compreender o desempenho catalítico e a interação entre o poliestireno e as nanopartículas de cobre.

Ao avaliar a eficiência catalítica das espumas no processo de degradação oxidativa do azul de metileno, busca-se não apenas fornecer uma contribuição significativa para a compreensão dos mecanismos envolvidos, mas também explorar aplicações potenciais em tratamento de efluentes industriais, por exemplo.

Dessa forma, este estudo busca não apenas expandir o conhecimento sobre materiais catalíticos inovadores, mas também oferecer uma contribuição prática para a mitigação dos impactos ambientais causados por poluentes persistentes, reforçando a importância da pesquisa interdisciplinar na busca por soluções sustentáveis.

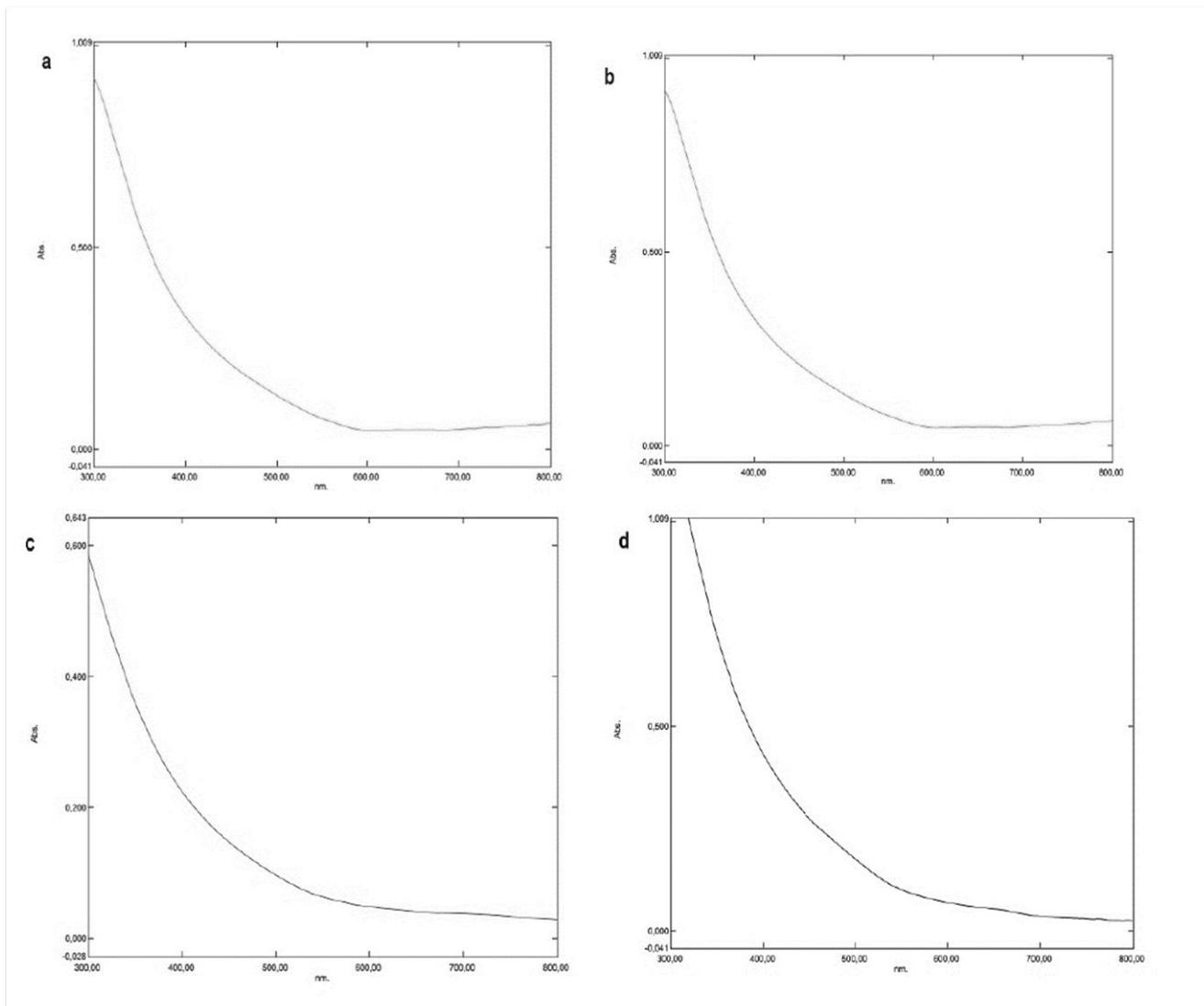
### 5.1 Caracterização da dispersão coloidal CuNPs

A fim de se fazer uma caracterização qualitativa das CuNPs nas dispersões coloidais, logo após a síntese das mesmas foram coletadas alíquotas do material para que fossem feitas leituras espectrométricas UV-VIS, na faixa de 800 a 300 nm. Os espectros podem ser observados na figura 8.

Podemos notar que todas as amostras de ambos os precursores de Cu apresentaram-se com o mesmo padrão. Ao observar mais cuidadosamente podemos notar a ausência da banda SPR características para CuNPs, que ocorre a faixa de 570 – 600 nm.

De acordo com Mandal (2016), em microemulsões coloidais de Cu preparadas pelo método de micelas invertidas em AOT, que foi o utilizado aqui, não apresentam o pico de absorção SPR característico entre 570 – 600 nm. Em vez disso, os espectros de absorção exibem uma absorbância aumentada suavemente, através da região de comprimento de onda entre 800 – 400 nm, que foi o observado nesse experimento.

**Figura 8** - Diagramas UV-VIS das dispersões coloidais. a) Cu-S\_W=7; b) Cu-S\_W=13; c) Cu-Et\_W=7; d) Cu-Et\_W=13.



**Fonte:** Elaborada pelo autor, 2023.

Diagramas semelhantes também foram obtidos por Castillo-Castro (2006), que sintetizou íons de Cu em AOT pelo mesmo método de síntese de micelas invertidas (water in oil ou w/o). Usman (2012) utilizando o método de síntese química por via úmida de CuNPs, na presença de ácido ascórbico como agente estabilizante obteve também o mesmo padrão de diagrama para a faixa de 1000 – 400 nm, o que confirma que nanopartículas de cobre foram sintetizadas com sucesso.

## 5.2 Tamanho médio das CuNPs

O diâmetro médio das nanopartículas desse experimento foram analisadas através da técnica de Dispersão de Luz Dinâmica (DLS). As amostras de CuNPs

coloidais, com parâmetros já descritos anteriormente, após serem todas submetidas a análise UV-VIS foram analisadas por espalhamento de luz dinâmico.

Essas leituras foram realizadas exatamente em 24 horas e 7 dias, após serem sintetizadas, com o intuito de poder acompanhar qualquer possível alteração que pudesse acontecer no diâmetro das nanopartículas. No quadro a seguir pode-se constatar os dados obtidos nas leituras das dispersões coloidais.

**Tabela 5** - Diâmetro médio das dispersões coloidais das espécies de Cu, em 24 h e 7 dias após sua síntese.

| COLÓIDE                                       | Tamanho (24 h) | Tamanho (7 dias) |
|---|----------------|------------------|
| CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O (w = 7)  | 26,03 nm       | 130,37 nm        |
| CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O (w = 13) | 27,04 nm       | 227,13 nm        |
| Cu-Et (w = 7)                                 | 42,86 nm       | 165,79 nm        |
| Cu-Et (w = 13)                                | 49,2 nm        | 186,25 nm        |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

Pode-se observar, através da análise dos dados apresentados que o diâmetro das nanopartículas varia, de acordo com o reagente precursor utilizado na síntese do material, sendo observado um diâmetro maior nas dispersões que utilizaram o 2 - etilhexanoato de cobre como fonte precursora. Esse diâmetro maior nas CuNPs que utilizam esse precursor em específico, pode se dar em razão do tamanho da molécula do 2 etil – hexanoato de cobre, que possui um peso molecular, ou seja um tamanho, bem mais expressivo que o sulfato de cobre penta hidratado.

Além do mais, é possível observar também que todas as dispersões coloidais tiveram um crescimento no seu diâmetro, após os 7 dias em que as mesmas foram sintetizadas, o que claramente evidencia que em todas as dispersões coloidais ocorreu o fenômeno da agregação das partículas, que acabou resultando no seu crescimento.

Esse fenômeno de crescimento pode ser evidenciado inclusive ao se observar os diagramas UV-VIS das dispersões coloidais, que correspondem a partículas que apresentam diâmetros iguais ou inferiores a 4 nm, segundo Mandal (2016).

Após 24 horas é possível observar que esses diâmetros já aumentaram, mostrando que o fenômeno da agregação das partículas já se inicia paraticamente momentos após a síntese das CunPs.

Outra evidência que também pode ser observada ao fazer a análise desses

dados, é que o diâmetro das nanopartículas não se altera apenas de acordo com o reagente precursor utilizado na síntese coloidal, mas também de acordo com a relação entre o surfactante e a quantidade de água de cada dispersão, ou seja o  $W$ . Em valores maiores de  $W$ , o diâmetro médio das CuNPs é aumentado, o que também acaba favorecendo a agregação de partículas, que irá apresentar valores ainda maiores após 7 dias que essas foram sintetizadas. A explicação disso pode estar no fato de que valores maiores de  $W$  representam uma maior quantidade de cobre no meio, conforme pôde ser observado anteriormente nas tabelas 2 e 3.

### **5.3 Cinética reacional da catálise**

Nesse estudo, avaliou-se a degradação do corante azul de metileno pelo peróxido de hidrogênio, utilizando espumas PS/CuNPs como catalisadores. A avaliação foi realizada através da técnica de espectroscopia UV – VIS, onde foi medida a absorvância do corante em 664 nm, que corresponde ao comprimento de onda de maior absorvância para o azul de metileno.

A reação foi monitorada no tempo de 0 a 10 minutos, com coletas realizadas a cada 30 segundos. Inicialmente, a absorvância do azul de metileno, que se encontrava na concentração de  $5 \cdot 10^{-4}$  M, foi registrada como sendo de 1,56. Ao longo do tempo observou-se uma diminuição significativa deste valor, em todas as amostras de PS/CuNPs, indicando que houve a degradação do material. De maneira semelhante, em todas as amostras, a redução mais significativa dos picos de absorvância aconteceram nos primeiros 30 segundos da reação, conforme pode ser observado na tabela 6 a seguir:

**Tabela 6** Valores de absorvância em 664 nm após 30 seg e 10 min de reação.

| AMOSTRA                  | Abs 30 seg | Abs 10 min |
|--------------------------|------------|------------|
| <b>Cu-Et_W=7 (PS 7%)</b> | 0,776      | 0,670      |
| <b>Cu-Et_W=7 (PS 5%)</b> | 0,757      | 0,661      |
| <b>Cu-Et_W=13 (PS7%)</b> | 0,699      | 0,585      |
| <b>Cu-Et_W=13 (PS5%)</b> | 0,763      | 0,689      |
| <b>Cu-S_W=7 (PS5%)</b>   | 0,718      | 0,647      |
| <b>Cu-S_W=7(PS7%)</b>    | 0,740      | 0,652      |
| <b>Cu-S_W=13(PS5%)</b>   | 0,714      | 0,660      |
| <b>Cu-S_W=13 (PS7%)</b>  | 0,751      | 0,622      |
| <b>Branco</b>            | 0,813      | 0,700      |

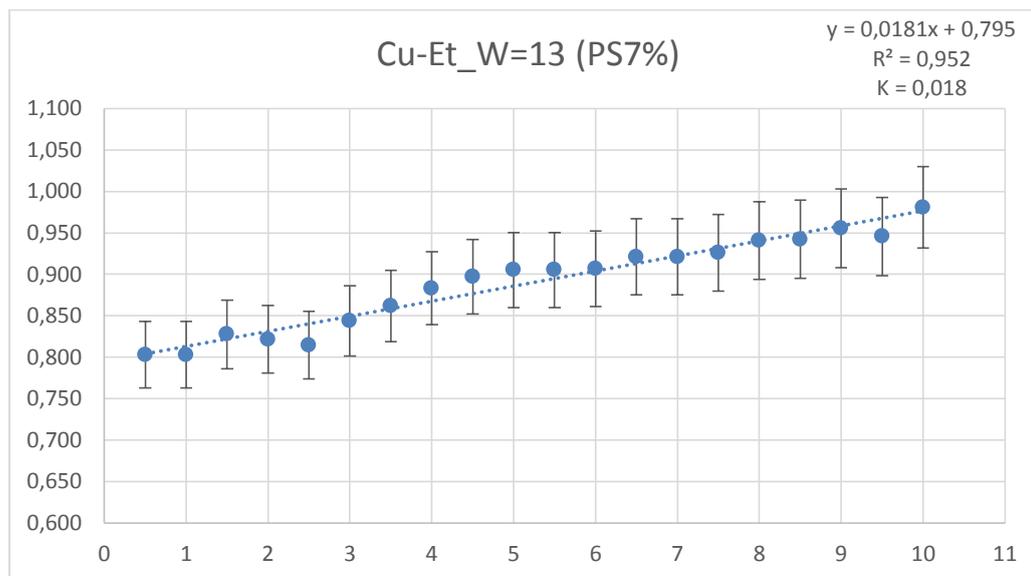
Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

A análise cinética foi realizada calculando o logaritmo natural da razão entre a absorvância inicial ( $A_0$ ) e a absorvância no tempo ( $A$ ),  $\ln (A_0/A)$ , para compreender a dinâmica da reação. Os valores de  $\ln (A_0/A)$  aumentaram linearmente em todas as amostras, o que é consistente com um processo de degradação que pode ser modelado por uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Através dos dados apresentados na tabela 6, foi possível observar que a taxa de degradação do azul de metileno aumentou com o tempo, sugerindo que as espumas PS/CuNPs foram eficazes na catálise da reação sob as condições experimentais aplicadas. Estes resultados apontam para um potencial uso das espumas modificadas em aplicações práticas de remediação de contaminantes orgânicos em águas residuais.

Conforme pode ser observado na tabela 6, a amostra Cu-Et\_W=13 (PS7%) foi a que apresentou um melhor rendimento na degradação do corante. Esse processo pode ser visualizado no gráfico da figura 9 a seguir:

**Figura 9** modelo cinético da reação catalítica da espuma Cu-Et\_W=13 (PS7%).



**Fonte:** Elaborada pelo autor, 2023.

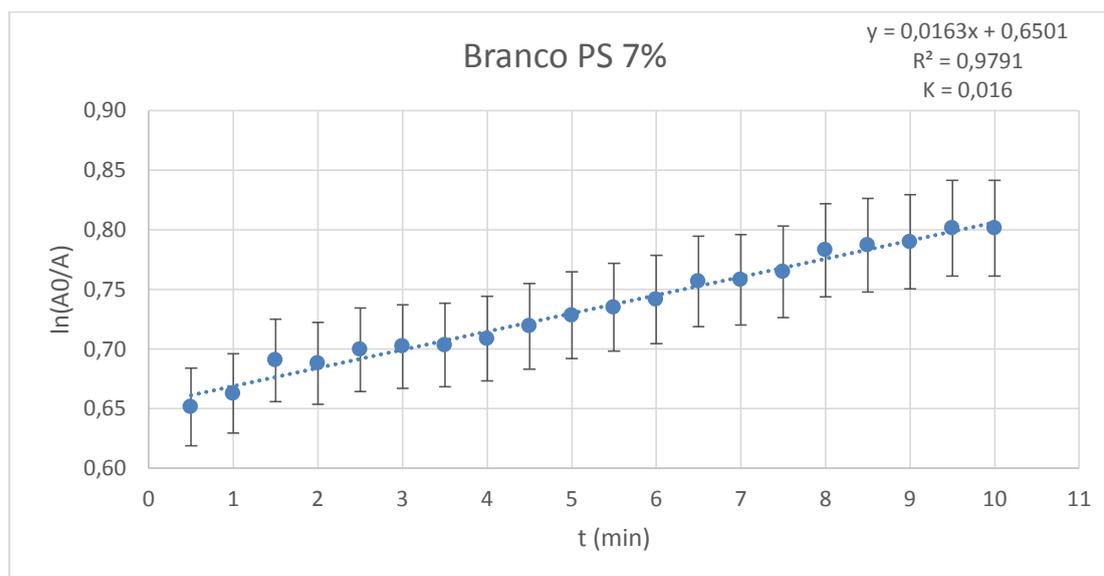
O gráfico apresentado é um claro indicativo da dinâmica de degradação do azul de metileno utilizando as nanopartículas sintetizadas com o precursor 2-etilhexanoato de cobre na matriz polimérica a 7%, Cu-Et\_W=13 (PS 7%). A relação linear entre o logaritmo natural da razão das absorvâncias  $A_0$  e  $A$  e o tempo  $t$ , ( $\ln[A_0/A]$ ), sugere uma cinética de reação de pseudo primeira ordem, onde a constante de velocidade ( $k$ ) é determinada pela inclinação da linha de melhor ajuste.

Os pontos experimentais são representados por marcadores azuis e as barras de erro associadas indicam a variabilidade nas medidas de absorvância a cada intervalo de tempo. A equação da reta,  $y = 0,0181x + 0,795$ , onde 'y' é o  $\ln(A_0/A)$  e 'x' é o tempo em minutos, reflete a taxa de mudança na concentração do corante.

O coeficiente de determinação,  $R^2 = 0,952$ , confirma uma boa correlação entre os valores preditos pelo modelo e os dados experimentais, demonstrando a adequação do modelo cinético adotado.

A constante de velocidade ( $k = 0,018$ ) é uma medida quantitativa da eficiência da degradação do azul de metileno pelas nanopartículas de cobre, sendo um valor positivo indicativo de um processo reacional efetivo (Alonso, 2019).

A tendência observada no gráfico da figura 9 reforça a hipótese de que as nanopartículas de cobre atuam como catalisadores na degradação do azul de metileno, acelerando a reação em comparação com processos não catalisados, conforme pode ser observado no gráfico da figura 10, que representa a mesma reação sem uso de catalisador.

**Figura 10** modelo cinético da reação sem uso de catalisador.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

Isso está em concordância com a teoria que sustenta a utilização de nanopartículas metálicas para aumentar a taxa de reações redox em sistemas aquosos. A presença de barras de erro indica que, apesar da consistência dos resultados, há uma variação inerente que pode ser atribuída a fatores experimentais, como precisão nas medições de absorvância ou heterogeneidades na amostra. Em suma, o gráfico é uma representação quantitativa e visual da capacidade catalítica das espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de cobre, oferecendo uma alternativa para o desenvolvimento de métodos no tratamento de efluentes contaminados com corantes orgânicos (Alonso, 2019).

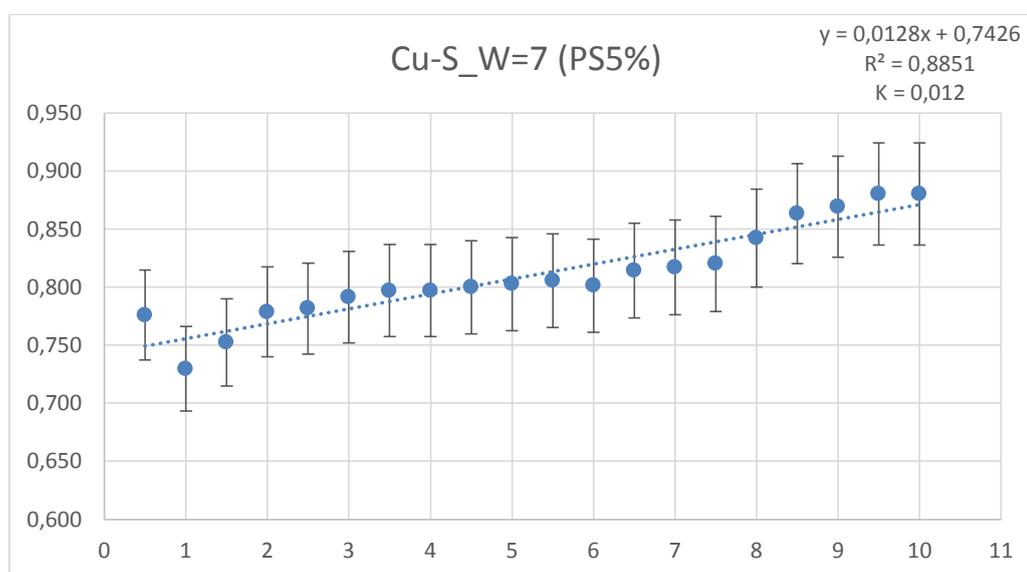
Ao considerar a espuma de poliestireno com uma concentração mais baixa e sua eficiência na degradação do azul de metileno, os dados apresentados revelam um perfil interessante de atividade catalítica. Para as espumas sintetizadas a 5% de poliestireno, a amostra que revelou-se mais eficiente na oxidação do corante, a Cu-S<sub>W</sub>=7 (PS5%), ao fim da reação apresentou um valor de absorvância de 0,647 em 664 nm, refletindo uma degradação substancial do corante.

A progressão dos valores de  $\ln(A_0/A)$  sugere que a degradação do azul de metileno segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, similar ao observado com a espuma de poliestireno impregnada com 7% na matriz polimérica. No entanto, uma comparação direta entre as duas concentrações de nanopartículas de cobre poderia fornecer informações relevantes sobre a influência da quantidade de cobre na eficiência da degradação. Tal análise permitiria entender melhor como a proporção de

poliestireno em relação a nanopartículas de cobre afeta a taxa de degradação e a eficiência catalítica do sistema.

Esta análise é crucial para otimizar a quantidade de nanopartículas de cobre nas espumas de poliestireno para aplicações práticas, equilibrando a eficácia com considerações econômicas e ambientais. A tendência dos dados sugere que mesmo uma pequena diminuição na concentração de nanopartículas não compromete significativamente a atividade catalítica, conforme pode ser visto no gráfico da figura 11, o que é promissor para o desenvolvimento de métodos de tratamentos efetivos.

**Figura 11** Modelo cinético da reação catalítica da espuma Cu-S\_W=7 (PS5%).



**Fonte:** Elaborada pelo autor, 2023.

O gráfico mostra a relação entre o logaritmo natural da razão de absorvâncias ( $\ln[A_0/A]$ ) e o tempo ( $t$ ) para a degradação do azul de metileno utilizando espumas de poliestireno a 5%. A linha de tendência ascendente, representada pela equação  $y = 0,0128x + 0,7426$ , indica que a concentração do corante está decrescendo ao longo do tempo, característica de uma reação de primeira ordem. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,8851 é uma evidência de que a linha de melhor ajuste representa adequadamente a variação dos dados observados.

Apesar de ligeiramente inferior ao valor observado para a espuma com 7% de poliestireno na síntese da matriz polimérica, ele ainda mostra uma forte correlação entre o tempo e a eficácia da degradação catalítica. A constante de velocidade ( $k$ ) de 0,012 é ligeiramente inferior à observada para a espuma com uma maior quantidade de poliestireno na matriz, o que pode sugerir que, dentro de certos limites, uma menor proporção  $[PS] / [CuNPs]$  pode ser quase tão eficaz quanto uma maior, na

promoção da degradação do azul de metileno.

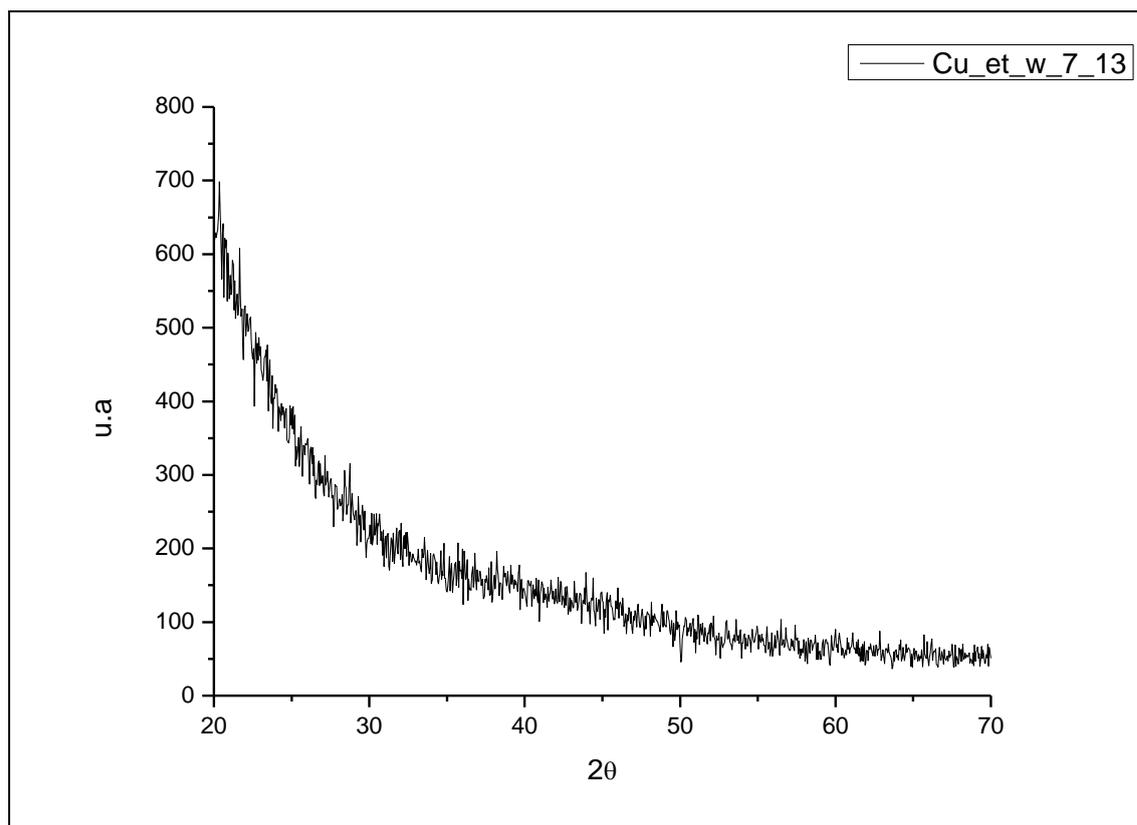
As barras de erro associadas a cada ponto de dados indicam a precisão das medições de absorbância, e embora mostrem uma certa dispersão, a consistência do aumento nos valores de  $\ln(A_0/A)$  sugere que o processo de degradação é relativamente estável ao longo do intervalo de tempo estudado. Isso poderia sugerir uma possível otimização na quantidade de nanopartículas usadas, buscando uma abordagem mais econômica e ecologicamente correta sem comprometer significativamente a eficiência do processo de degradação.

Este gráfico, portanto, é uma representação visual e quantitativa importante sobre o potencial das espumas de poliestireno modificadas com nanopartículas de cobre para aplicações ambientais na degradação de corantes tóxicos em soluções aquosas.

#### **5.4 Caracterização das espumas PS/CuNPs**

A amostra Cu-Et\_W=13 (PS7%) foi selecionada para ser submetida a técnica de difratometria de raios X, pois foi a que apresentou o melhor rendimento catalítico, conforme já mencionado anteriormente.

As intensidades das difrações de raios X para a amostra PS/CuNPs foram registradas no intervalo de  $20^\circ$  a  $70^\circ$ . Na figura 12 está apresentado o difratograma de raios X da espuma de poliestireno dopada com nanopartículas de cobre.

**Figura 12** - Difratoograma da espuma PS/CuNPs.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

A amostra não apresentou nenhum pico característico esperado que indicasse a presença do cobre metálico no meio. De acordo com Upadhyay et al (2017), para o cobre metálico são esperados a presença de 3 picos de intensidade característicos, sendo esses nos ângulos de  $43,38^\circ$ ;  $50,56^\circ$  e  $47,24^\circ$ , com linhas indexadas nas posições (111), (200) e (222), respectivamente. Esses picos corresponderiam a uma estrutura cúbica de face centrada (FCC).

Na amostra analisada, foi notado somente uma intensidade aumentada suavemente entre os ângulos de  $20^\circ$  a  $70^\circ$ , o que caracteriza um material amorfo, ou seja, sem organização cristalina a curto e longo alcance, o que evidencia somente a presença do poliestireno na amostra, conforme observado de forma semelhante por Almeida (2019).

A razão para a ausência do sinal característico do cobre metálico no material analisado, pode ser pelo tempo transcorrido, que foi de aproximadamente 6 semanas, entre a síntese e a caracterização, pois como já foi dito, o cobre apresenta como principal desvantagem a questão da sua instabilidade na presença do oxigênio, ou seja, pode ter havido oxidação das nanopartículas.

Outra possível explicação pode ser a falta de sensibilidade da instrumentação

utilizada, que não foi capaz de detectar adequadamente o sinal do cobre metálico nas quantidades utilizadas para sintetizar o catalisador. Na tabela 7 pode-se observar às quantidades em massa de cobre utilizadas no catalisador, por grama de poliestireno.

**Tabela 7** - Massa de Cu utilizado na síntese das espumas PS/CuNPs.

| <b>ESPUMA (PS/CuNPs)</b> | <b>Massa de Cu por grama de PS</b> |
|--------------------------|------------------------------------|
| Cu-S (PS 5%)             | $1,56 \cdot 10^{-4}$ g             |
| Cu-S (PS 7%)             | $2,9 \cdot 10^{-4}$ g              |
| Cu-Et (PS 5%)            | $2,19 \cdot 10^{-4}$ g             |
| Cu-Et (PS 7%)            | $3,89 \cdot 10^{-4}$ g             |

Fonte: Elaborada pelo autor, 2023.

## 6 CONCLUSÕES

No decorrer deste estudo, foi explorado a síntese de espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de cobre, focando na sua aplicação como catalisador na degradação oxidativa do azul de metileno utilizando peróxido de hidrogênio. A combinação desses elementos revelou-se promissora, evidenciando propriedades catalíticas notáveis para a remoção eficiente de corantes em meio aquoso.

De acordo com o que foi proposto nos objetivos desse trabalho, as nanopartículas de cobre foram sintetizadas por meio do método químico por via úmida, em solvente orgânico, seguindo a metodologia proposta por Oliveira (2011), e posteriormente, as dispersões coloidais de CuNPs foram utilizadas para impregnar espumas de poliestireno nas concentrações de 5% e 7%, pelo método TIPS, proposto por Aubert et al. (1985). Na etapa de síntese das dispersões coloidais, a redução das fontes de cobre, de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$ , pelo borohidreto de sódio foi notada através da mudança de cor observada nas microemulsões.

As dispersões coloidais, que continham as CuNPs, foram sintetizadas fazendo-se uso de dois reagentes precursores diferentes: o sulfato de cobre pentahidratado e o 2 etil – hexanoato de cobre. Ao se realizar a caracterização pela técnica de espectroscopia UV – VIS, foi constatado que os diagramas para ambos os tipos de precursores apresentavam o mesmo padrão de absorbância, que corresponde a CuNPs de diâmetros iguais ou inferiores a 4 nm, segundo a literatura de Mandal (2016).

As dispersões foram submetidas ainda a análise de DLS, o qual foi constatado que as CuNPs possuem diâmetros médios diferentes para cada precursor, assim como possuem também diâmetros médios distintos para cada W que foi utilizado no experimento. A caracterização de DLS foi crucial para determinar também que as CuNPs sintetizadas sofrem o fenômeno da agregação, que já se inicia momentos após a síntese, aumentando significativamente de tamanho após 7 dias.

A cinética reacional das espumas PS/CuNPs foi avaliada, também pela técnica de espectroscopia UV – VIS, onde os dados de absorbância do corante azul de metileno no comprimento de onda de 664 nm, foi utilizado para a construção dos modelos cinéticos, seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Na comparação das constantes cinéticas que foram calculadas para cada amostra, a Cu-Et\_W=13 (PS7%) foi a que apresentou o melhor rendimento catalítico,

com um  $k = 0,018$ . Na análise do melhor rendimento para espumas a 5%, a amostra Cu-S\_W=7 (PS 5%) foi que apresentou o melhor rendimento catalítico, com um  $k = 0,012$ .

As espumas PS/CuNPs foram caracterizadas pela técnica de DRX, que não foi capaz de detectar sinais que acusassem a presença de cobre metálico ou óxido de cobre na matriz polimérica. A ausência de sinais característicos para essas formas de Cu foi atribuído a fatores distintos, como possível degradação das amostras e sensibilidade ao limite de detecção da instrumentação utilizada.

É crucial reconhecer as limitações deste estudo, investigar ainda mais as condições otimizadas de síntese, explorar a viabilidade econômica em escalas industriais e considerar a toxicidade potencial dos resíduos gerados, que são aspectos importantes para pesquisas futuras.

Os resultados apresentados nesse experimento contribuem significativamente para o avanço da ciência de materiais catalíticos aplicados à degradação de corantes, fornecendo uma base sólida para futuras investigações e demonstrando a promissora aplicabilidade ambiental das espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de cobre.

Este estudo representa um passo significativo em direção a soluções sustentáveis para desafios ambientais relacionados à poluição por corantes em meios aquosos.

## REFERÊNCIAS

- ADJIMI, S; SERGENT, N; ROUX, J.-C; DELPECHA, PERA-TITUS, F. M; CHHOR, K; KANAIEV, A; THIVEL, P.-X. Photocatalytic paper based on sol-gel titania nanoparticles immobilized on porous silica for VOC abatement, *Applied Catalysis B: Environmental*, 154–155, p. 123–133, 2014.
- ALBERICI, R.M. Destrução de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química, Campinas, São Paulo, 1996.
- ALMEIDA J. A. N. Síntese de espumas de poliestireno sulfonadas suportando nanopartículas de ouro para descoloração do azul de metileno e redução do P-nitrofenol. 2019.
- ALONSO, E; MONTEQUI, I; LUCAS, S; COCERO, M.J. Synthesis of titanium oxide particles in supercritical CO<sub>2</sub>: Effect of operational variables in the characteristics of the final product. *Journal of Supercritical Fluids*, 39, 453–461, 2007.
- ALVES, C; PIO, C. Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera, *Química nova*, 29, p. 477–488, 2006.
- AMEEN, S.; AKHTAR, M.S.; HUSAIN, M. A review on synthesis processing, chemical and conduction properties of polyaniline and its nanocomposites, *Science of Advanced Materials*, 2, p. 441–462, 2010.
- Assis, Geovana Cordeiro de. Preparação de nanoespumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de SnO<sub>2</sub>: aplicação em fotocatalise heterogênea/130p. - 2016.
- AUBERT, J.H.; CLOUGH, R.L. Low-density, microcellular polystyrene foams. *Polymer*, v. 26, p.1-8, 1985.
- B. Liliana España-Sánchez, et al. Nanocompuestos de polipropileno con nanopartículas de cobre: preparación, activación superficial por plasma y actividad antibacteriana. 2014.
- Babu S. G. e Karvembu R. Copper Based Nanoparticles-Catalyzed Organic Transformations. 2013.
- Castillo-Castro T. D. et al. Synthesis and characterization of metallic nanoparticles and their incorporation into electroconductive polymer composites. 2006.
- Chi-Hang T. et al. Thermal stability of Cu@Ag core-shell nanoparticles. 2013.
- Deka P. et al. Cu-Based Nanoparticles as Emerging Environmental Catalysts. 2019.
- Fechine P.B.A., et al. Avanços no desenvolvimento de nanomateriais (livro eletrônico). 2020.
- Gargi Dinda, et al. Green Synthesis of Copper Nanoparticles and their Antibacterial

Property. 2015.

Guo X. et al. Copper Nanoparticles on Graphene Support: An Efficient Photocatalyst for Coupling of Nitroaromatics in Visible Light. 2014.

Hernando A., Crespo P., García M.A. Metallic Magnetic Nanoparticles. 2005.

HOLLAMBY, M. J.; EASTOE, J.; CHEMELLI, A.; GLATTER, O.; ROGERS, S.; HEENAN, R. K.; GRILLO, I. Separation and purification of nanoparticles in a single step. *Langmuir*, n. 26, p. 6989–6994, 2010.

Hyunjoong K. et al. Noble Metal-Based Multimetallic Nanoparticles for Electrocatalytic Applications. 2021.

LBERICI, R. M; JARDIM W.F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas phase using titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 14. p.55-68, 1997.

LBUQUERQUE, E. L. Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2007.

Lenz, Guilherme F, et al. Self-supported copper (Cu) and Cu-based nanoparticle growth by bottom-up process onto borophosphate glasses. 2017.

LEXANDRINO, E. M. Compósitos Poliméricos de Poli (Éter Imida)/Polianilina: Preparação e caracterização. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, UNICAMP- Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2012.

L-MAZROAI, L. S; BOWKER, M; DAVIES, P; DICKINSON, A; GREAVES, J; JAMES, D; MILLARD L. The photocatalytic reforming of methanol, *Catalysis Today*, 122, p. 46–50, 2007.

Marthinez D.S.T., Alves O.L. Interação de nanomateriais com biosistemas e a nanotoxicologia: na direção de uma regulamentação. 2013.

Martins M.A, Trindade T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. 2012.

Masala, O., Seshadri, R. Synthesis routes for large volumes of nanoparticles. (2004).

N.S. Powar, et al. Cu Nanoparticle: Synthesis, Characterization and Application. 2018.

Ndolomingo M. J., Meijboom R. Kinetic analysis of catalytic oxidation of methylene blue over  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  supported copper nanoparticles. 2015.

Paschoalino M.P., et al. Os nanomateriais e a questão ambiental. 2010.

S. Renganathan, et al. Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticle using Capparis Zeylanica leaf Extract. 2014.

SANTOS F. J. M. Espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de ouro para a redução do p – nitrofenol. 2017.

SANTOS, M.L.P. A Emergência dos Nanomateriais na Ciência, Tecnologia e Sociedade Inclusão no Currículo do 12º ano. 2010. Dissertacao-78p.

Sarkar J. et al. Synthesis and Characterizations of Cu–Ag Core–Shell Nanoparticles. 2016.

Silva J.P.M.B., et al. O uso de materiais nanoestruturados nas infecções endodônticas: revisão de literatura. 2019.

Silva W. T. A. Espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de prata para a redução catalítica do p – nitrofenol. 2021.

Suman Mandal, Swati De. Copper nanoparticles in AOT “revisited”-direct micelles versus reverse micelles. 2016.

Upadhyay L. S. B. e Kumar N. Green synthesis of copper nanoparticle using glucose and polyvinylpyrrolidone (PVP). 2017.

Usman M. S. et al. Copper Nanoparticles Mediated by Chitosan: Synthesis and Characterization via Chemical Methods. 2012.

Xin Y. et al. Copper-Based Plasmonic Catalysis: Recent Advances and Future Perspectives. 2021.

Yasna L. et al. Synthesis and Characterizations of Metallic Nanoparticles in Chitosan by Chemical Reduction. 2017.

Z. I. ALI, O. A. GHAZY et al. Radiation-Induced Synthesis of Copper/Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites and Their Catalytic Activity. 2016.

Zhang Q, et al. Colloidal Synthesis of Plasmonic Metallic Nanoparticles. 2008.

Zuraev A. V. et al. Copper polymer nanocomposite. An efficient catalyst for green Huisgen. 2018.