

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

JOEL MIGUEL NUNES DE SOUZA JUNIOR

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIPIRROL/TiO₂ EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS**

FRANCISCO BELTRÃO
2019

JOEL MIGUEL NUNES DE SOUZA JUNIOR

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIPIRROL/TiO₂ EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Michele Di Domenico.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Romio.

FRANCISCO BELTRÃO
2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

JOEL MIGUEL NUNES DE SOUZA JUNIOR

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIPIRROL/TiO₂ EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Data de aprovação: 5 de julho de 2019.

Prof^a. Michele Di Domenico, Dr^a.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Prof^a. Ana Paula Romio, Dr^a.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Pós-Doutoranda Suélen Maria de Amorim,
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado força e saúde para realizar este trabalho.

Agradeço a minha família, minha irmã e em especial meus pais, Joel e Silvana, sem os quais não teria conseguido. Obrigado por terem sido meu alicerce durante esta caminhada, sempre me apoiando, encorajando e dizendo palavras de incentivo e força perante os desafios e dificuldades.

Aos meus amigos que de longe me ajudaram e os que durante essa caminhada se tornaram uma segunda família, dividiram comigo histórias, alegrias e todo estresse que essa etapa tão importante proporcionou.

À minha professora orientadora Michele, por ter compartilhado seu tempo, dedicação, paciência e conhecimento para que este trabalho fosse concluído. Por me atender em cada brecha de horário possível, por sempre me apoiar e tranquilizar.

À minha coorientadora Ana Paula, por ter aceito esse convite, ter me ajudado nos momentos em que precisei e por agregar de maneira positiva neste estudo.

À doutora Suelen, membro da banca, por mesmo de longe se disponibilizar, contribuir com o desenvolvimento, realização de cálculos, análises e com melhorias para esse projeto.

A todos que fizeram parte, direta ou indiretamente, o meu muito obrigado!

RESUMO

Nas últimas décadas, têm sido desenvolvidas novas tecnologias de tratamento de resíduos, e a fotocatalise heterogênea destaca-se entre elas por transformar a grande maioria dos contaminantes em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, compostos menos nocivos ao meio ambiente. Esse é um processo simples, que precisa apenas de um semicondutor e uma fonte de radiação. O dióxido de titânio é o semicondutor mais amplamente empregado, por conta de suas notáveis propriedades físicas, químicas e fotoelétricas. Contudo, ele apresenta algumas características que limitam o seu uso. Compósitos híbridos de polímeros condutores e óxidos inorgânicos, como o polipirrol e o dióxido de titânio vêm sendo estudados para solucionar esses problemas. Neste trabalho foram sintetizados sólidos híbridos destes componentes, pela síntese química de polimerização "in situ", em diferentes razões molares de dióxido de titânio, por diferentes rotas e com diferentes meios de dispersão das partículas durante a síntese. Os compósitos foram caracterizados pelas análises de TGA, MEV e UV-vis DRS. Para testar a capacidade de remover o corante azul de metileno pela fotocatalise, foram realizados testes com 30 min de adsorção no escuro, seguidos de 90 min de irradiação de uma lâmpada UV de 20 W. Os resultados mostraram que os nanocompósitos preparados pela rota 1 (adição sequencial de pirrol, TiO_2 e oxidante) foram termicamente mais estáveis que o polipirrol puro. Também foi possível observar que os nanocompósitos da rota 2 (adição sequencial de TiO_2 , pirrol e oxidante) foram mais eficientes na remoção do corante presente em solução aquosa, indicando que ocorreu uma sinergia e não apenas uma mistura física de seus precursores.

Palavras Chave: Dióxido de Titânio. Polipirrol. Híbridos. Nanocompósitos. Fotocatalise.

ABSTRACT

In the last decades, new technologies of waste treatment have been developed, and the heterogeneous photocatalysis stands out among them for transforming the great majority of the contaminants into carbon dioxide, water and inorganic anions, compounds less harmful to the environment. This is a simple process that needs just a semiconductor and a source of radiation. Titanium dioxide is the most widely used semiconductor due to its remarkable physical, chemical and photoelectric properties. However, it has some features that limit its use. Hybrid composites of conducting polymers and inorganic oxides such as polypyrrole and titanium dioxide have been studied to solve these problems. In this work hybrid solids of these components were synthesized by the chemical synthesis of "in situ" polymerization in different molar ratios of titanium dioxide, by different routes and with different types of dispersion of the particles during the synthesis. The composites were characterized by TGA, SEM and diffuse reflectance spectroscopy. In order to test the capacity to remove the methylene blue dye by photocatalysis, experiments were carried out with 30 min of adsorption in the dark, followed by 90 min of irradiation of a 20 W UV lamp. The results showed that the nanocomposites prepared by route 1 (sequential addition of pyrrole, TiO₂ and oxidant) were more thermally stable than the pure polypyrrole. It was also possible to observe that nanocomposites of route 2 (sequential addition of TiO₂, pyrrole and oxidant) were more efficient in removing the dye present in aqueous solution, indicating that a synergy occurred and not only a physical mixture of its precursors.

Key words: Titanium Dioxide. Polypyrrole. Hybrids. Nanocomposite. Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de bandas para materiais semicondutores	15
Figura 2 - Esquema de bandas para materiais condutores, semicondutores e isolantes	16
Figura 3 - Rotas de síntese do compósito PPI/TiO ₂ por oxidação química	20
Figura 4 - Homogeneizador ULTRA-TURRAX.	24
Figura 5 - Agitador shaker logen ls 4500	25
Figura 6 - Espectrofotômetro uv-vis-thermospectronic	25
Figura 7 - Esquema real do aparato experimental dos testes de fotocatalise	30
Figura 8 - Análises de mev para o PPI com diferentes aproximações, de (a) 10.000 x e (b) 50.000 x.	32
Figura 9 - Análises de mev para o PPI/TiO ₂ 1/0,01	32
Figura 10 - Análises de mev para o PPI/TiO ₂ 1/0,1	33
Figura 11 - Análises de mev para o PPI/TiO ₂ 1/0,5	33
Figura 12 - Análises de mev para o PPI/TiO ₂ 1/1	33
Figura 13 - Análises de mev para o TiO ₂	34
Figura 14 - Análise de TGA	35
Figura 15 - Raiz quadrada da função de kubelka-munk multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido (hv) em função da energia para o tio ₂	37
Figura 16 - Curva de calibração do azul de metileno.	38
Figura 17 - Construção da curva de calibração do azul de metileno.	38
Figura 18 - Resultado dos testes de fotocatalise (rota 1).	40
Figura 19 - Soluções de corante e fotocatalisadores após o teste	42
Figura 20 - Resultado dos testes de fotocatalise (rota 2).	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - % de massa perdida durante o aquecimento	34
Tabela 2 - Valores de Bandgap para os sólidos	37
Tabela 3 - % de remoção do corante durante a adsorção	39
Tabela 4 - % de remoção do corante durante a fotocatalise variando o pH	39

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Aplicações dos polímeros condutores	18
Quadro 2 - Condições experimentais do processo de síntese	20
Quadro 3 - Condições experimentais dos testes de fotocatalise	23

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVO	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	14
3.1.1 Problemática e Conceito	14
3.1.2 Semicondutores e o TiO ₂	16
3.2 POLÍMEROS CONDUTORES	17
3.3 COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE POLIPIRROL E TiO ₂	19
3.3.1 Síntese	19
3.3.2 Caracterização	21
3.3.3 Aplicações Fotocatalíticas	22
4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	24
4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS	24
4.2 MÉTODOS	26
4.2.1 Síntese	26
4.2.2 Caracterização dos Sólidos	27
4.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura	27
4.2.2.2 Análise térmica	27
4.2.2.3 Espectroscopia de refletância difusa	28
4.2.3 Testes de Adsorção	29
4.2.4 Testes de Fotocatálise	29
4.2.5 Análise de Dados e Cálculos de Parâmetros	30
5 RESULTADOS	31
5.1 ROTA 1	31
5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	31
5.1.2 Análise Térmica	34
5.1.3 Espectroscopia de Refletância Difusa	36

5.1.4 Curva de Calibração	37
5.1.5 Adsorção	38
5.1.6 Testes de Fotocatálise	40
5.2 ROTA 2	42
5.3 APLICAÇÃO DE EQUIPAMENTOS PARA DISPERSÃO	44
6. CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS	48
APÊNDICES	52
APÊNDICE A – RAIZ QUADRADA DA FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK MULTIPLICADA PELA ENERGIA DE EXCITAÇÃO DO FÓTON EMITIDO (HV) EM FUNÇÃO DA ENERGIA PARA O POLIPIRROL	52
APÊNDICE B – RAIZ QUADRADA DA FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK MULTIPLICADA PELA ENERGIA DE EXCITAÇÃO DO FÓTON EMITIDO (HV) EM FUNÇÃO DA ENERGIA PARA O PPI/TiO₂ 1/0,01	52
APÊNDICE C – RAIZ QUADRADA DA FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK MULTIPLICADA PELA ENERGIA DE EXCITAÇÃO DO FÓTON EMITIDO (HV) EM FUNÇÃO DA ENERGIA PARA O PPI/TiO₂ 1/0,1	53
APÊNDICE D – RAIZ QUADRADA DA FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK MULTIPLICADA PELA ENERGIA DE EXCITAÇÃO DO FÓTON EMITIDO (HV) EM FUNÇÃO DA ENERGIA PARA O PPI/TiO₂ 1/0,5	53
APÊNDICE E – RAIZ QUADRADA DA FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK MULTIPLICADA PELA ENERGIA DE EXCITAÇÃO DO FÓTON EMITIDO (HV) EM FUNÇÃO DA ENERGIA PARA O PPI/TiO₂ 1/1	54

1 INTRODUÇÃO

O estudo da fotocatalise heterogênea surgiu ainda na década de setenta, com pesquisas em células fotoeletroquímicas, visando a transformação da energia solar em química. Desde então, vem sofrendo uma grande expansão, especialmente no que diz respeito a produção de energia e a remediação ambiental. Dentre os campos investigados, têm-se, especificamente, a mineralização de poluentes orgânicos, a redução de poluentes inorgânicos, a desinfecção da água e do ar contendo concentrações variáveis de poluentes, a produção de hidrogênio a partir da água, a confecção de tintas e superfícies antibactericidas e autolimpantes, o desenvolvimento de vidros e espelhos antiembaçantes e a produção de energia por células fotovoltaicas e por fotoluminescência (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SANDHYA; SUGUNAN; S., 2014).

O processo da fotocatalise heterogênea caracteriza-se basicamente pela formação de radicais livres, sobretudo o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Estes radicais são altamente oxidantes e não seletivos podendo reagir com uma grande variedade de substâncias de forma a produzir alterações profundas na sua estrutura química. Em geral, o processo é feito por meio do uso de sólidos semicondutores, que incluem o dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), óxido de cádmio (CdO), seleneto de cádmio (CdSe), entre outros (AMORIM, 2017; RIAZ; ASHRAF; KASHYAP, 2015).

O fotocatalisador mais estudado é o TiO_2 devido a suas propriedades específicas como não toxicidade, excelente resposta fotoelétrica, baixo custo e alta estabilidade química e térmica. No entanto, o TiO_2 utiliza a radiação UV como fonte energética, e esta faixa do espectro corresponde à apenas 3-4% da luz solar, limitando assim o uso desta radiação como matriz energética (DENG *et al.*, 2012). Estudos têm mostrado que esse problema pode ser solucionado pela dopagem do semicondutor com metais e não-metals, por meio da sensitização da superfície por corantes, ou ainda, utilizando compósitos com outros semicondutores (GAO *et al.*, 2016; HE *et al.*, 2014).

Recentemente, polímeros condutores como a polianilina (PAni), o poliacetileno (PAC), o polipirrol (PPi) e o politiofeno (PTh) vêm sendo investigados como dopantes, capazes de modificar as nanopartículas de TiO_2 devido as suas propriedades físicas notáveis e propriedades elétricas. O uso destes compósitos híbridos no processo fotocatalítico vem se mostrando como uma boa alternativa para

contornar as desvantagens que os óxidos semicondutores sozinhos apresentariam, tais como, baixa resposta à luz visível, alta taxa de recombinação do par elétron-lacuna, lixiviação e decomposição térmica (ANIRUDHAN; REJEENA, 2015; MORO; LANSARIN; BAGNARA, 2012; SANGARESWARI; SUNDARAM, 2017).

O PPI é um dos mais promissores devido a sua condutividade elétrica única (que pode ser controlada pelo grau de dopagem), excelente estabilidade química (até mesmo em soluções ácidas e básicas) e estabilidade térmica, biocompatibilidade, alto coeficiente de absorção na parte visível do espectro e síntese direta pelos métodos de oxidação química e eletroquímica (BRUSAMARELLO, 2014).

Estudos têm reportado que os nanocompósitos de PPI/TiO₂ possuem maior capacidade de adsorção e melhor atividade fotocatalítica em irradiação de luz visível quando comparado às nanopartículas de TiO₂ puras. Com isso, estes nanocompósitos apresentam maior capacidade de degradação de compostos orgânicos em soluções aquosas utilizando uma fonte limpa e renovável de energia – o sol – com um grande potencial de escalonamento e de aplicações em novas tecnologias, como em células fotovoltaicas (GAO *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2013; SANGARESWARI; SUNDARAM, 2017; WANG *et al.*, 2008).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho de conclusão de curso foi estudar a síntese, caracterização e aplicação de nanocompósitos híbridos de PPI/TiO₂ em processos fotocatalíticos, mais especificamente no tratamento de uma solução aquosa contendo corante.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um nanocompósito a base de dióxido de titânio (TiO_2) e polipirrol (PPI) para a degradação fotocatalítica de contaminantes em efluentes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Realizar a síntese do polipirrol pelo método de polimerização oxidativa;
- Realizar a síntese dos nanocompósitos de PPI/ TiO_2 , pelo método de polimerização oxidativa “in-situ” em diferentes razões molares de PPI/ TiO_2 e usando duas rotas diferentes;
- Realizar a caracterização dos sólidos preparados pela rota 1, por meio das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de reflectância difusa (UV-vis DRS) e análise termogravimétrica (TGA).
- Avaliar a capacidade adsortiva e fotocatalítica (utilizando radiação ultravioleta) dos catalisadores preparados, frente aos seus precursores puros, na degradação do corante azul de metileno;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

3.1.1 Problemática e Conceito

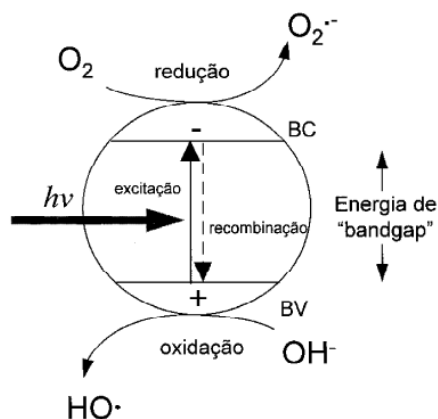
Recentemente, a poluição das águas residuais se tornou um grave problema ecológico devido ao enorme aumento do uso de corantes. Quando estes compostos são descarregados em rios e lagos, sem qualquer tratamento, podem causar desastres ao equilíbrio ecológico no ambiente, pois possuem propriedades cancerígenas e mutagênicas. Além do ecossistema aquático, essas propriedades danosas a saúde podem chegar até o ser humano através da cadeia alimentar (KANGWANSUPAMONKON; JITBUNPOT; KIATKAMJORNWONG, 2012; MUTHIRULAN; MEENAKSHISUNDARARAM; KANNAN, 2013; SANGARESWARI; SUNDARAM, 2017). Dentre esses corantes, o azul de metileno destaca-se, principalmente em indústrias têxteis, de papel e outros materiais como poliésteres e nylons. Ele é um dos corantes mais empregados e de mais difícil remoção, sendo responsável pela geração e descarte de uma grande quantidade de efluentes (BALBINO, 2015).

Dentre os métodos empregados na eliminação destes corantes, a fotocatálise heterogênea se sobressai perante os outros. Este reconhecimento dá-se, pois, ela é uma tecnologia limpa, que não produz subprodutos (lodo), não há transferência de fase dos poluentes (como adsorção em carvão ativado) e os produtos finais da reação são CO₂ e H₂O. Esse é um processo simples, que precisa apenas de um semicondutor e uma fonte de radiação (VIEIRA *et al.*, 1999).

A fotocatálise heterogênea caracteriza-se pela ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Esses semicondutores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa que é chamada de banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre, e a região de energia mais alta que é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar à dos metais (TEIXEIRA; JARDIM, 2002). Entre essas duas regiões, existe a zona de “bandgap”. A energia de bandgap é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de

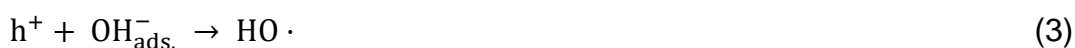
menor para outra de maior energia (TERAN, 2014). Na Figura 1, é mostrada uma representação esquemática das bandas em uma partícula de semiconductor.

Figura 1 - Esquema de bandas para materiais semicondutores



Fonte: (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A absorção de fótons com uma quantidade superior de energia à de bandgap resulta na promoção de um elétron da BV para a BC, gerando assim uma lacuna (h^+) na BV (Equação 1). Estas lacunas apresentam potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, suficientes para gerar radicais hidroxila ($HO\cdot$) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (Equação 2) e a partir de hidroxilas (Equação 3), as quais podem, subsequentemente, oxidar os contaminantes orgânicos. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (Equação 4). Novos estudos têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente pelo radical hidroxila mas também por outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($O_2^{\cdot-}$, $HO_2\cdot$, etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

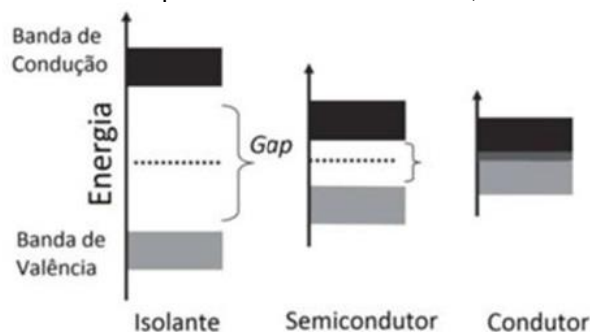




3.1.2 Semicondutores e o TiO_2

Os materiais podem ser classificados em condutores, semicondutores ou isolantes. A diferença entre eles é explicada em termos da estrutura de bandas conforme é mostrado na Figura 2. Nos condutores, os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BC e a BV. Já nos materiais isolantes há um band gap muito grande, sendo impossível a promoção eletrônica da banda menos energética para a mais energética. Os semicondutores também possuem duas regiões energéticas separadas por uma descontinuidade de energia. Entretanto, a zona de bandgap possui uma lacuna de energia muito inferior àquela presente nos materiais isolantes, possibilitando a transferência de elétrons da BV para a BC (AMORIM, 2017).

Figura 2 - Esquema de bandas para materiais condutores, semicondutores e isolantes



Fonte: HANSEN (2011).

Diversos semicondutores como o TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 podem ser utilizados como sensibilizadores em processos fotocatalíticos, devido a sua estrutura eletrônica. Entretanto, poucos possuem uma boa combinação de fotoatividade e fotoestabilidade: como por exemplo, o semicondutor CdS que apesar de absorver radiação até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd^{2+} e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação. Entre os semicondutores, o TiO_2 é o que possui o maior destaque por sua combinação de fotoatividade e fotoestabilidade (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

O TiO_2 é um dos semicondutores mais estudados e utilizados mundialmente. Sua produção comercial começou por volta dos anos 20, e ganhou reconhecimento como uma nova alternativa aos pigmentos à base de chumbo. Hoje em dia, 70% da sua produção ainda é utilizada para este fim. Em relação à quantidade fabricada,

encontra-se no Top 50 da lista de produtos químicos à nível mundial. As suas aplicações abrangem as mais diversas áreas, como por exemplo, as indústrias alimentícia, cosmética, do papel, farmacêutica, das tintas, dos plásticos, têxtil, entre outras (PEREIRA J. C., 2010).

Este semiconductor pode ser encontrado em três formas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita. A fase anatase é a mais ativa no processo de fotocatalise, enquanto que a fase rutilo possui uma fotoatividade inferior, devido à sua alta taxa de recombinação e^-/h^+ , atribuída à sua capacidade limitada de adsorver O_2 . Entre os diferentes fabricantes, o TiO_2 da Degussa (TiO_2 P25, 80% anatase) é o mais utilizado e, em muito trabalhos, é tido como referência graças à sua alta fotoatividade quando comparado aos de outras fontes. Essa característica se deve à sua alta área superficial, em torno de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e à sua complexa microestrutura cristalina que promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação. O TiO_2 possui ponto de carga zero em pH próximo a 6,5, diâmetro médio de partícula de 21 nm e densidade de $4 \text{ g}/\text{cm}^3$ (AMORIM, 2017; NASCIMENTO, 2013; SALEIRO *et al.*, 2010).

Entre os semicondutores, o TiO_2 provou ser o mais adequado para aplicações fotocatalíticas, pois é biologicamente e quimicamente inerte, é estável no que diz respeito à fotocorrosão e corrosão química, apresenta boa eficiência em uma ampla faixa de pH e um baixo custo. No entanto, apesar do TiO_2 ser considerado o semiconductor mais fotoativo, a recombinação elétron/lacuna é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo. Algumas tentativas para minimizar essa recombinação têm sido estudadas tal como a incorporação de dopantes, como metais e polímeros condutores à sua estrutura cristalina ou à sua superfície (HOFFMANN *et al.*, 1995; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SANGARESWARI; SUNDARAM, 2017).

3.2 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros são macromoléculas obtidas a partir de diferentes matérias-primas, incluindo produtos naturais como celulose, borracha, carvão mineral e petróleo. A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (partes), e são formados pela união de milhares de unidades de repetição, unidas por ligações covalentes. A matéria-prima para a síntese de um polímero é uma molécula com uma única unidade de repetição chamada de monômero (JÚNIOR, 2002).

Os polímeros condutores são geralmente chamados de “metais sintéticos” porque possuem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes às de metais e semicondutores (FAEZ *et al.*, 2000). Eles são formados por uma cadeia principal que possui ligações simples e duplas alternadas, ou conjugação. Uma ligação dupla possui sempre uma ligação sigma (σ) e uma ligação pi (π). A ligação σ é forte e contém mais elétrons localizados, enquanto que a ligação π é mais fraca e contém elétrons menos localizados. Desta forma, os elétrons π possuem maior mobilidade pelo fato de a conjugação resultar na formação de um orbital estendido. Em consequência dessa estrutura, esses polímeros são condutores. No entanto, para que a condução possa existir, é necessário o processo de dopagem para que elétrons sejam removidos (ou adicionados), ocorrendo a formação de vacâncias. Quando um elétron se move para a vacância, deixa para trás uma nova vacância que poderá ser ocupada por elétrons mais próximos. O movimento sucessivo de elétrons e/ou vacâncias em longas distâncias dá origem à condução elétrica nos polímeros condutores (MEDEIROS *et al.*, 2012).

O estudo dos polímeros condutores teve início com a descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno (FAEZ *et al.*, 2000). Desde então, estes polímeros vêm ganhando destaque em diversas áreas, conforme apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 – Aplicações dos polímeros condutores

Aplicação	Fenômeno	Uso
Eletrodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos eletrocromáticos	Variação de cor com aplicação de potencial	Janelas inteligentes
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
LEDs	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor antiestático	Eliminação da carga estática	Microeletrônica
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	Tintas

Fonte: FAEZ *et al.* (2000)

O polipirrol (PPI) foi descoberto no final da década de sessenta, em um experimento em que se eletrolisou uma solução de pirrol em ácido sulfúrico e, desde então, vem sendo muito estudado. É um dos polímeros condutores mais promissores, juntamente com a polianilina, devido à sua estabilidade química, facilidade de síntese

e elevada condutividade elétrica. As cadeias poliméricas do PPI são formadas de unidades aromáticas, ligadas por meio de átomos de carbono. Suas propriedades ópticas, elétricas e redox o tornam uma potencial matéria-prima para diversas aplicações, tais como, fotossensibilizador para semicondutores em fotocatalise, dispositivos eletrocromicos, baterias, capacitores e sensores, abrindo novas perspectivas para as áreas de nanociência e nanotecnologia (ARANTES *et al.*, 2008; CAMPOS; FAEZ; REZENDE, 2014; DENG *et al.*, 2012).

3.3 COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE POLIPIRROL E TiO_2

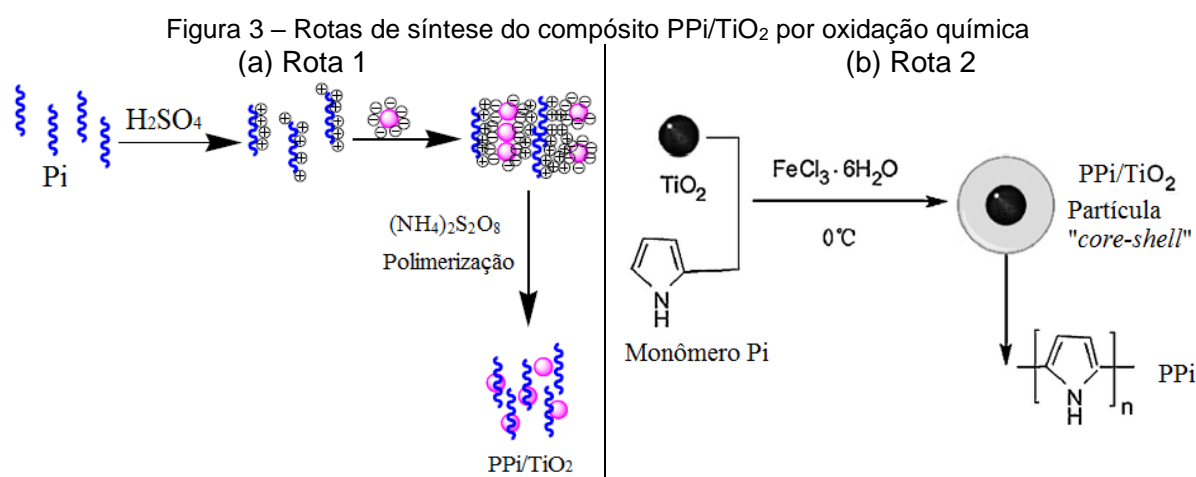
3.3.1 Síntese

As tecnologias mais recentes têm buscado materiais capazes de combinar propriedades não encontradas naqueles ditos convencionais, uma vez que novas e melhoradas características podem ser geradas a partir da união de materiais muito diferentes a nível molecular (DEIVANAYAKI *et al.*, 2013; JEFERSON DO ROSÁRIO ALMEIDA, 2013). Os nanocompósitos híbridos de semicondutores inorgânicos e polímeros condutores fazem parte desta classe de materiais, em virtude da sinergia gerada pela união de seus componentes.

Os nanocompósitos de PPI/ TiO_2 podem ser sintetizados por diferentes métodos, contudo, àqueles que envolvem a síntese química são os mais utilizados. As vantagens da polimerização química do pirrol (Pi) incluem uma maior estabilidade e cristalinidade estrutural, grande produtividade (logo, também é o método mais utilizado industrialmente) e menor impacto ambiental, já que o processo pode ser feito em água (TAN; GHANDI, 2013).

Estudos recentes têm mostrado que os métodos por síntese química de polimerização “in situ” e “*Imprinting Molecular*” (MIP), são muito efetivos, pois podem reduzir a taxa de recombinação e o bandgap simultaneamente (DENG *et al.*, 2012; GAO *et al.*, 2016; HE *et al.*, 2014). Para ambos os casos, os nanocompósitos de PPI/ TiO_2 têm apresentado melhor atividade fotocatalítica em comparação às nanopartículas de TiO_2 puras. Entre os métodos citados, a polimerização oxidativa “in situ” apresenta algumas vantagens devido à sua simplicidade, boa reprodutibilidade e fácil escalonamento. Em linhas gerais, ela é realizada por duas rotas diferentes (Figura 3):

1. Rota 1 (Figura 3 (a)): O Pi e um ácido são adicionados a uma solução aquosa, seguida pela adição do TiO_2 , e, por fim, do agente oxidante, dando início à polimerização (DEIVANAYAKI *et al.*, 2013; SANGARESWARE; SUNDARAM, 2017).
2. Rota 2 (Figura 3 (b)): O TiO_2 e um ácido são dispersos em uma solução aquosa, seguida pela adição do Pi, e, por fim, do agente oxidante, também dando início a polimerização (GAO *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2008).



Algumas condições experimentais encontradas na literatura estão apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Condições experimentais do processo de síntese.

Razão PPI: TiO_2	Condições de síntese	Referência
Mássica = 200:1 até 50:1	Ácido = H_2SO_4 0,1 M T = 5 ° C Oxidante = $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Sangareswari e Sundaram (2015)
Molar = 1:20 até 1:140	Ácido = HCl 1,0 M T = 0 ° C Oxidante = $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Gao <i>et al.</i> (2016)
Molar = 0,05:1 até 0,4:1	Ácido = 1.5 M HCl T = 0 ° C Oxidante = $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Li <i>et al.</i> (2013)
Mássica = 1,9:1 até 3,2:1	Ácido = H_2SO_4 1,0 M T = 25 ° C Oxidante = $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Deivanayaki <i>et al.</i> (2013)
Molar = 1:60 até 1:140	Ácido = 1.5 M HCl T = 0 ° C Oxidante = FeCl_3	Wang <i>et al.</i> (2008)

Fonte: Autoria própria (2018).

3.3.2 Caracterização

As análises de caracterização comumente encontradas na literatura, tanto para o PPI e o TiO₂ puro, bem como para os compósitos sintetizados, incluem: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ou Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Reflectância Difusa (UV-vis DRS), Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectrometria de Fotoluminescência.

Sangareswari e Sundaram (2015) realizaram a análise de MEV, que permite a visualização da amostra com um grande aumento – nesse caso, até 40 mil vezes – e verificaram que o TiO₂ se depositou na superfície externa do PPI. A morfologia do PPI possui uma estrutura similar à de uma flor, com esferas bem visíveis, enquanto que o compósito apresenta partículas esféricas depositadas ao redor do PPI. Gao *et al.* (2016), por sua vez, verificaram pela análise de MET, a qual permite a visualização de defeitos e fases internas dos materiais, que os nanocompósitos de PPI/TiO₂ formaram agregados relativamente soltos de nanopartículas, de diâmetros entre 14 e 17 nm. Ainda, foi observada uma película revestindo a superfície do TiO₂. Li *et al.* (2013) encontraram um resultado semelhante para a análise de MEV, pois o PPI se depositou na superfície externa do TiO₂ macroporoso. De acordo com o Li *et al.* (2013), quanto maior for o tempo reacional e a razão de PPI/TiO₂, mais semelhante é a morfologia de superfície do compósito ao PPI.

A estrutura molecular e os grupos funcionais dos nanocompósitos de PPI/TiO₂ foram determinados por FTIR. Todos os autores citados no Quadro 2 realizaram esta análise para os compósitos e constataram a presença dos picos característicos referentes às ligações encontradas nos componentes PPI e TiO₂ puros. Contudo, ocorreu uma atenuação na intensidade, e até mesmo um pequeno deslocamento dos picos, em relação aos compostos puros, resultado da interação química entre o PPI e o TiO₂.

De acordo com os resultados da análise de UV-vis DRS, independentemente da rota de síntese e das quantidades de PPI e TiO₂ utilizadas, os compósitos apresentaram uma redução no bandgap em relação ao TiO₂ puro (valores geralmente próximos à 3,20 eV). Sangareswari e Sundaram (2015), por exemplo, encontraram valores de bandgap entre 2,22-3,00 eV, ao passo que Wang *et al.* (2008) encontraram valores entre 2,78-2,95 eV, para os nanocompósitos sintetizados. Os dados

encontrados sugerem que mais pares elétron-lacuna foto-excitados foram formados pelos nanocompósitos, podendo resultar em uma maior atividade fotocatalítica.

Com relação à análise de DRX, que caracteriza a estrutura cristalina dos materiais, Gao *et al.* (2016) e Li *et al.* (2013) verificaram que a adição do PPI não influenciou de forma significativa os picos característicos do TiO₂. Contudo, um aumento na razão molar PPI/TiO₂, diminui a intensidade dos picos de difração do TiO₂ puro, possivelmente devido às interações químicas entre os materiais puros.

A análise de espectro de fotoluminescência, que é baseada na emissão espontânea de luz de um material sob excitação óptica, mostrou que a intensidade dos picos do compósito é reduzida em comparação à do TiO₂ puro. Isso demonstra uma diminuição na taxa de recombinação do par elétron-lacuna com a introdução do PPI, e o potencial de melhorar a atividade fotocatalítica do sólido (GAO *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2013; SANGARESWARI; SUNDARAM, 2017).

Por fim, verificou-se na análise de TGA que a estabilidade térmica do compósito é muito superior em relação ao PPI puro, para uma mesma faixa de temperatura, de 30 a 800 °C (PIEWNUAN *et al.*, 2014; SANGARESWARI; SUNDARAM, 2017). O TiO₂ é um sólido cristalino com boa estabilidade e sua análise de TGA traz uma pequena variação de massa. O PPI, por outro lado, é um polímero orgânico que se degrada mais facilmente, perdendo umidade e solvente, até se decompor em temperaturas superiores à 220 °C. É importante salientar que a estabilidade dos compósitos aumentou consideravelmente, mesmo para altas quantidades de PPI (razão mássica de PPI/TiO₂ = 50/1) conforme encontrado no trabalho de Sangareswari e Sundaram (2015).

3.3.3 Aplicações Fotocatalíticas

No Quadro 3 são apresentadas as condições experimentais utilizadas nos experimentos de fotocatalise dos principais trabalhos estudados. Sangareswari e Sundaram (2015) estudaram a degradação do corante azul de metileno pelo TiO₂ puro e pelo compósito PPI/TiO₂. Os autores encontraram que o compósito apresenta melhor eficiência na degradação do corante, para todas as condições estudadas. Com relação à variação na dosagem de catalisador, foi encontrado que o aumento da concentração de 0,2 para 0,4 g/L, elevando assim a remoção do corante de 40 para 85% (TiO₂ puro) e de 50 para acima de 90% (compósito PPI/TiO₂). A cinética de

degradação fotocatalítica foi ajustada ao modelo de pseudo-primeira ordem. O aumento da fração de TiO_2 no compósito resultou em uma maior degradação do corante, superior a 93% (para a razão mássica de $\text{PPi/TiO}_2 = 50/1$), em 90 min de reação. Por fim, verificou-se que a eficiência da descoloração aumenta com o aumento do pH, atingindo a máxima degradação entre os pHs 9 e 11. O ponto de carga zero para TiO_2 é 6,25, logo, em pHs maiores, o catalisador se tornará negativamente carregado e o corante catiônico facilmente se ligará a sua superfície, aumentando a remoção.

Quadro 3 – Condições experimentais do testes de fotocatalise.

Composto degradado	Condições experimentais	Degradação máxima	Referência
Azul de metileno	$C_{\text{catalisador}} = 0.2-0.4 \text{ g/L}$ $C_{0,\text{corante}} = 10-60 \text{ mg/L}$ $t_{\text{reação}} = 90 \text{ min}$	$\text{TiO}_2 = 87\%$ $\text{PPi/TiO}_2 = 95\%$	Sangareswari e Sundaram (2015)
Rodamina B	$C_{\text{catalisador}} = 1,0 \text{ g/L}$ $C_{0,\text{corante}} = 10 \text{ mg/L}$ $t_{\text{reação}} = 4 \text{ h}$	$\text{TiO}_2 = 63\%$ $\text{PPi/TiO}_2 = 97\%$	Gao <i>et al.</i> (2016)
Azul de metileno	$C_{\text{catalisador}} = 0,15 \text{ g/L}$ $C_{0,\text{corante}} = 10 \text{ mg/L}$ $t_{\text{reação}} = 100 \text{ min}$	$\text{TiO}_2 = 63\%$ $\text{PPi/TiO}_2 = 97\%$	Li <i>et al.</i> (2013)
Laranja de metileno	$C_{\text{catalisador}} = 1,0 \text{ g/L}$ $C_{0,\text{corante}} = 10 \text{ mg/L}$ $t_{\text{reação}} = 180 \text{ min}$	$\text{PPi/TiO}_2 > \text{TiO}_2$	Wang <i>et al.</i> (2008)

Fonte: Autoria própria (2018).

Gao *et al.* (2016) estudaram a degradação do corante Rodamina B e também encontraram que o compósito é mais eficiente na degradação fotocatalítica do que o TiO_2 puro, com uma melhora até a razão molar de $\text{PPi/TiO}_2 = 1/100$. A eficiência diminuiu para maiores quantidades do semicondutor, possivelmente por dificultar a absorção de luz nos compósitos. Utilizando o compósito $\text{PPi/TiO}_2 = 1/100$, foi possível degradar 97% do corante em 4 h de reação, o que significa uma remoção 41% superior em comparação ao TiO_2 puro. Por fim, Li *et al.* (2013) estudaram a degradação do corante azul de metileno, e, como os demais autores, identificaram que os compósitos possuem um desempenho superior.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Para a síntese química dos compósitos híbridos de polipirrol e TiO₂ foram utilizados os seguintes reagentes:

- Dióxido de Titânio P25, da marca Evonik, com 99,5% de pureza;
- Monômero pirrol, da marca Sigma-Aldrich, com pureza de 98%;
- Cloreto de ferro (III);
- Gás nitrogênio industrial para inertização do pirrol;
- Ácido Clorídrico 1,5 mol/L;
- Água destilada.

O equipamento utilizado para a destilação do Pi foi um rotaevaporador conectado a uma bomba de vácuo. As reações de polimerização foram realizadas em um reator de bancada de vidro borossilicato, modo batelada, de 250 mL. A solução foi agitada com um agitador mecânico do tipo hélice da marca Gehaka. Foi utilizada uma bomba de vácuo para filtrar o sólido final. Para alguns experimentos específicos, utilizou-se o homogeneizador ULTRA-TURRAX (Modelo D500 da Dragon Lab) com velocidade de até 25.000 rpm, mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Homogeneizador ULTRA-TURRAX.



Fonte: Autoria própria (2018).

Para a realização dos testes de adsorção no escuro, utilizou-se o corante azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, de massa molar 319,85 g/mol) na concentração de 10 mg/L e um agitador Shaker Logen LS 4500 (Figura 5), com velocidade constante de 100 rpm. Já para os testes de fotocatalise, além do mesmo corante empregado na adsorção, utilizou-se uma lâmpada ultravioleta de 20 W de potência, um agitador mecânico magnético Even XMTD-204 e uma caixa de madeira para proteção.

Figura 5 - Agitador Shaker Logen LS 4500.



Fonte: Autoria própria (2019).

Após os testes de fotocatalise e adsorção a solução final foi centrifugada em uma centrífuga da marca MTD III PLUS e as leituras de absorbância para análise da cor foram feitas no espectrofotômetro UV-VIS-THERMOSPECTRONIC (Figura 6).

Figura 6 - Espectrofotômetro UV-VIS-THERMOSPECTRONIC.



Fonte: Autoria própria (2019).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Síntese

Primeiramente, o Pi adquirido comercialmente foi destilado à vácuo e armazenado em frasco âmbar sob atmosfera inerte de N_2 , na ausência de luz e sob refrigeração. Os compósitos foram inicialmente preparados pela rota 1. Porém, ao final do trabalho, decidiu-se também sintetizar compósitos pela rota 2 a fim de realizar a comparação entre as rotas de síntese química dos materiais (as rotas 1 e 2 foram mostradas anteriormente na Figura 3).

A síntese do compósito pela rota 1, teve como sequência:

- (1) 0,0149 mL do monômero pirrol (Pi) foram dispersos sob agitação mecânica, em um béquer de 250 mL, contendo uma solução de 180 mL de HCl 1,5 mol/L;
- (2) misturou-se o TiO_2 à solução, variando a quantidade de 0,012g até 1,190g de acordo com as razões molares dos compósitos (1/0,01; 1/0,1; 1/0,5 e 1/1);
- (3) adicionou-se gota a gota 10 mL de uma solução preparada anteriormente, composta de 5,56 g do oxidante cloreto férrico ($FeCl_3$), diluída em ácido clorídrico (HCl) 1,5 M.

A reação de polimerização se estendeu por um período 4 h, com temperatura entre 0 °C e 5 °C. Ao final, o compósito foi filtrado, com auxílio de uma bomba à vácuo, seco em uma estufa modelo SP-100 - SPLABOR a 60 °C por 24 h e pesado em uma balança analítica de precisão. A síntese do polipirrol seguiu o mesmo procedimento, excluindo-se apenas a etapa de adição de TiO_2 .

Já a síntese do compósito feita pela rota 2, teve como sequência:

- (1) o TiO_2 foi disperso em um béquer de 250 mL contendo uma solução de 100 mL de HCl 1,5 M, por uma agitação mecânica vigorosa, durante 4 h. A massa adicionada de TiO_2 variou de acordo com a razão molar de cada compósito de PPI/ TiO_2 preparado, sendo 2 g, 0,8 g e 0,32 g utilizadas para as razões molares de 1/2,5, 1/1 e 2,5/1, respectivamente;
- (2) a solução foi agitada utilizando o homogeneizador ULTRA-TURRAX, durante 15 min;
- (3) adicionou-se 0,649 mL do monômero pirrol, e em seguida, 5 mL de uma solução preparada anteriormente, composta de 5,56 g do oxidante cloreto

férrico (FeCl_3), diluída em ácido clorídrico (HCl) 1,5 M foi misturada gota a gota ao meio reacional.

A reação de polimerização se estendeu por um período de 4 h, com uma temperatura constante de 20 °C. Ao final, o compósito também foi filtrado, seco em estufa modelo SP-100 - SPLABOR a 60 °C por 24 h e pesado.

4.2.2 Caracterização dos Sólidos

4.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

Para uma investigação de tamanho de partícula e melhor visualização da superfície dos catalisadores preparados, realizou-se a análise de MEV. Esta análise foi feita em um Microscópio Eletrônico de Varredura MA 15 no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM, da UTFPR Campus Curitiba. Para os testes foi utilizada uma fita de carbono dupla face a qual foi colada em cima da superfície metálica do suporte (stub de 12mm, de alumínio), sendo a amostra sobreposta à fita. Recobriu-se os sólidos com ouro, para melhorar a condutividade. Os sólidos foram analisados à uma energia de 20 keV.

4.2.2.2 Análise térmica

Para se obter informações sobre a estabilidade térmica dos catalisadores, foi realizada a análise térmica de TGA. Estes experimentos foram feitos utilizando o analisador térmico da marca TA Instruments modelo SDT Q600 na Central de Análises, da UTFPR Campus Pato Branco. As amostras foram pesadas em um cadinho de alumina e aquecidas a uma razão de 10 °C/min de 30 °C a 800 °C, sob atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) num fluxo de 50 mL/min. Um porta amostras de alumina vazio foi usado como referência. Os resultados obtidos foram plotados e analisados com auxílio do software TA Universal Analysis (do próprio equipamento).

4.2.2.3 Espectroscopia de refletância difusa

A energia de bandgap dos fotocatalisadores foi determinada por meio da análise de espectroscopia de refletância difusa (UV-vis DRS). Realizou-se os testes em um espectrômetro UV/Vis/NIR Perkin Elmer modelo Lambda 750 com o auxílio de uma esfera de integração de 60 mm do Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia do Departamento de Química da UFSC. Foi utilizado o modelo de Kubelka-Munk, representado pela Equação 5, para interpretar os dados de refletância versus comprimento de onda característico.

$$F_{KM}(RD) = \frac{(1 - RD)^2}{2 \cdot RD} = \frac{\alpha}{s} \quad (5)$$

O termo RD utilizado na equação se refere a refletância da amostra dada pela análise, α é o coeficiente de extinção molar e s é o fator de espalhamento. Desprezando o fator de espalhamento, tem-se que a função de Kubelka-Munk (F_{KM}) é igual ao coeficiente de extinção molar e este pode ser calculado através da Equação 6.

$$\alpha = \frac{A \cdot (hv - E_g)^n}{hv} \quad (6)$$

Onde A é a constante de absorção que depende das propriedades do material, hv a energia do fóton emitido, E_g é a energia de bandgap e o expoente n depende do tipo de transição eletrônica do material. No caso dos sólidos analisados, a transição eletrônica é do tipo indireta permitida, sendo $n = 2$ (DENG *et al.*, 2013; LÓPEZ; GÓMEZ, 2012; HERNÁNDEZ *et al.*, 2012; PAGAN *et al.*, 1997; RESTREPO; VALENCIA; MARIN, 2010). A energia de fóton emitido para cada comprimento de onda é calculada de acordo com a Equação 7.

$$hv = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (7)$$

Sendo h a constante de Planck ($6,64 \times 10^{-34}$ J s), c a velocidade da luz ($3,0 \times 10^8$ m/s) e λ o comprimento de onda incidente sobre a amostra.

A energia de bandgap do semiconductor pode ser estimada através do gráfico da raiz quadrada da função de Kubelka-Munk (F_{KM}) multiplicada pela energia de excitação do fóton ($h\nu$), $(F_{KM}h\nu)^{1/2}$ versus a energia de excitação do fóton ($h\nu$). Dessa forma, o valor do bandgap é encontrado quando a região linear da curva é extrapolada até $(F_{KM}h\nu)^{1/2} = 0$.

4.2.3 Testes de Adsorção

Para os testes de adsorção no escuro, utilizou-se o TiO_2 puro e os compósitos preparados pela rota 1 nas diferentes razões molares. Foram pesados em uma balança analítica 0,06 g dos sólidos e misturados em um Erlenmeyer a uma solução de 200 mL de corante azul de metileno. Os frascos foram envoltos em papel alumínio e colocados em agitação no escuro, no agitador Shaker, durante 30 min. Por último, a mistura foi centrifugada por 30 min a 3500 rpm para a separação do sólido em suspensão e o sobrenadante das amostras foi analisado no espectrofotômetro.

4.2.4 Testes de Fotocatálise

Foram realizados testes com os diferentes sólidos preparados pelas duas rotas, analisando sua eficiência fotocatalítica por meio de experimentos de degradação do corante azul de metileno. Para a rota 1, utilizou-se um volume de solução de 200 mL e uma concentração de 0,3 g/L dos catalisadores testados. Já para a rota dois, o volume de solução empregado foi de 100 mL, com uma concentração de catalisador de 0,5 g/L. Primeiramente, os sólidos sintetizados foram misturados à solução sintética de corante (numa concentração de 10 mg/L) e deixados por 30 min no escuro sob agitação mecânica fraca, dentro de uma caixa revestida com papel alumínio, para a realização da etapa de adsorção. Logo após este processo, a solução que ficou no escuro, foi submetida a irradiação de luz da lâmpada UV, por um período de 90 min, em uma caixa de madeira isolada, como mostrado na Figura 7. Por último, a mistura foi centrifugada por 60 min para a separação do sólido em suspensão, e, em seguida, a solução de corante que sofreu exposição à lâmpada foi analisada no espectrofotômetro.

Figura 7 – Esquema real do aparato experimental dos testes de fotocatalise.



Fonte: Autoria própria (2018).

4.2.5 Análise de Dados e Cálculos de Parâmetros

Para analisar os dados de degradação fotocatalítica foi necessário a construção de uma curva de calibração para o corante. Primeiro, foi preparada uma solução padrão de azul de metileno, sendo diluída em dez concentrações diferentes (entre 1 e 10 mg/L). Em seguida, foi efetuada a leitura da cor das amostras no espectrofotômetro no comprimento de onda de 665 nm (SANGARESWARI; SUNDARAM, 2017). Por último, foi plotado um gráfico de concentração em função da absorbância, gerando uma reta, cuja equação de ajuste permitiu transformar os dados de absorbância dos experimentos para concentração.

A porcentagem de remoção do corante nos processos de adsorção e fotocatalise foi calculada de acordo com a Equação 8.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{\text{Concentração inicial} - \text{Concentração final}}{\text{Concentração inicial}} \times 100 \quad (8)$$

5 RESULTADOS

5.1 ROTA 1

As análises de caracterização (MEV, TGA e UV-vis DRS) foram realizadas para os compósitos sintetizados pela rota 1, a fim de evidenciar as características dos sólidos obtidos pela síntese, e permitir a comparação com seus precursores puros. Foram também realizados os testes de adsorção e de fotocatalise.

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

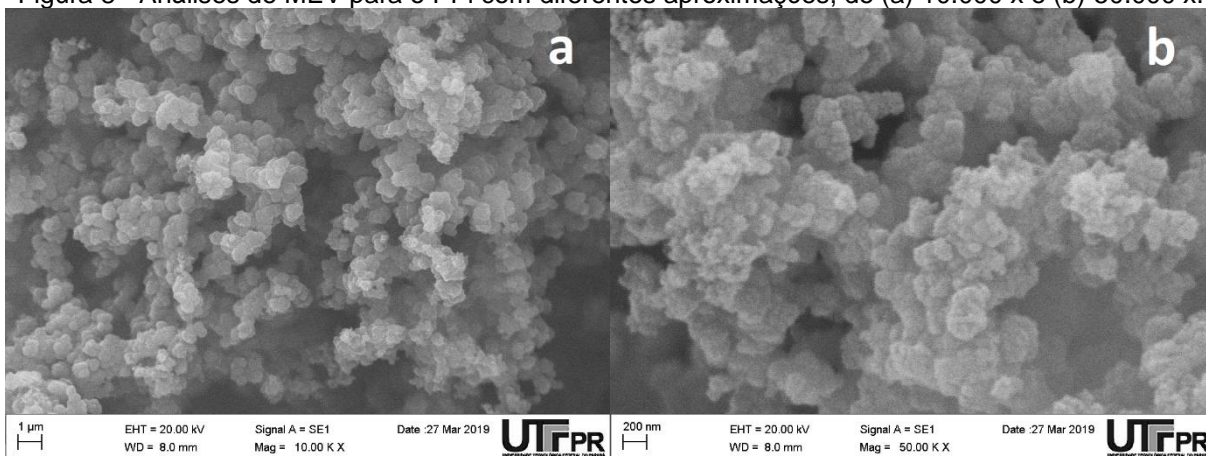
Nas Figuras 8 a 13 são mostradas as análises de microscopia eletrônica de varredura para o TiO_2 , o PPI e os demais compósitos preparados pela rota 1. Primeiramente, nas Figuras 8a e 8b (aproximações de 10.000x e 50.000x, respectivamente), que correspondem as análises de MEV para o polímero polipirrol puro, nota-se a formação de estruturas características compostas de aglomerados esféricos, compatíveis com as obtidas por outros autores (Li *et al.*, 2013). Já na Figura 13a e 13b, pode-se observar a estrutura do semicondutor TiO_2 puro, com uma coloração um pouco mais clara e morfologia menos definida.

Na Figura 12, que corresponde ao compósito PPI/ TiO_2 1/1, temos uma imagem semelhante à descrita por Sangareswari e Sundaram (2015) em seu artigo. Esse compósito apresenta uma superfície de morfologia arredondada em formato de esfera, depositada sobre a estrutura do polipirrol, comparados pelo autor a conformação de uma flor. Na Figura 11, para o compósito PPI/ TiO_2 1/0,5, têm-se estruturas semelhantes às do PPI, porém com algumas partículas de TiO_2 dispersas sobre sua superfície, decorrente da mistura dos dois componentes. Para os outros compósitos contendo maior proporção do polímero (Figuras 9 e 10), as estruturas se assemelham mais ao PPI puro, conforme previsto. Além disso, o óxido inorgânico pode ter se aglomerado durante a síntese, dificultando a sua distribuição uniforme no compósito final.

Por meio do software Size Meter (Laboratório de Controle de Processos – LCP/UFSC) foi possível medir o tamanho médio dos compósitos híbridos preparados, a partir do diâmetro médio numérico de aproximadamente 50 partículas, e o valor obtido foi de aproximadamente de 165 nm para o sólido PPI/ TiO_2 1/0,5, o que confirma

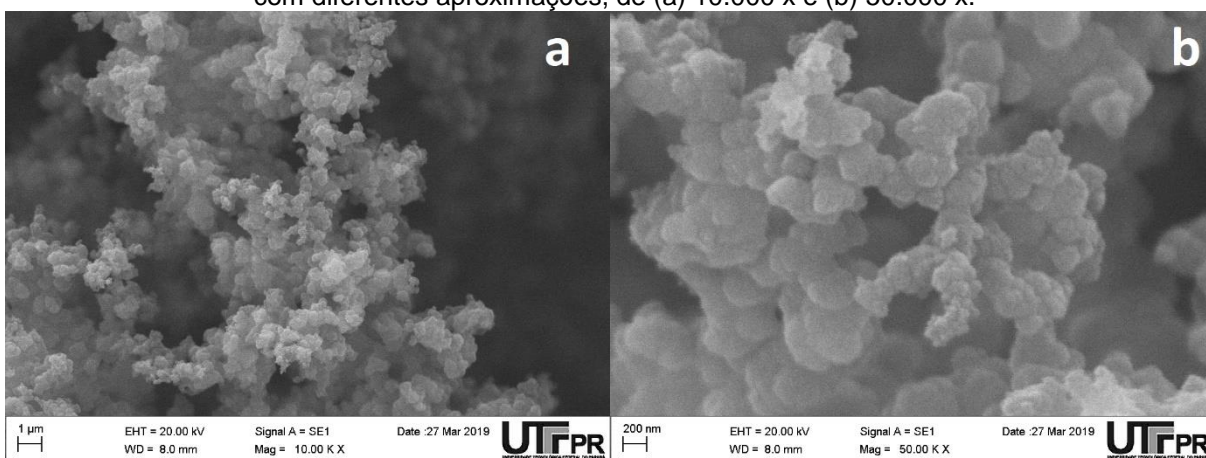
a preparação de um sólido nanométrico. Já o TiO_2 e o polipirrol apresentaram um tamanho de partícula médio de 60 nm e 180 nm respectivamente, sendo estes valores próximos aos descritos pelo fabricante do TiO_2 em sua ficha técnica e também por Li *et al.* (2013).

Figura 8 - Análises de MEV para o PPI com diferentes aproximações, de (a) 10.000 x e (b) 50.000 x.



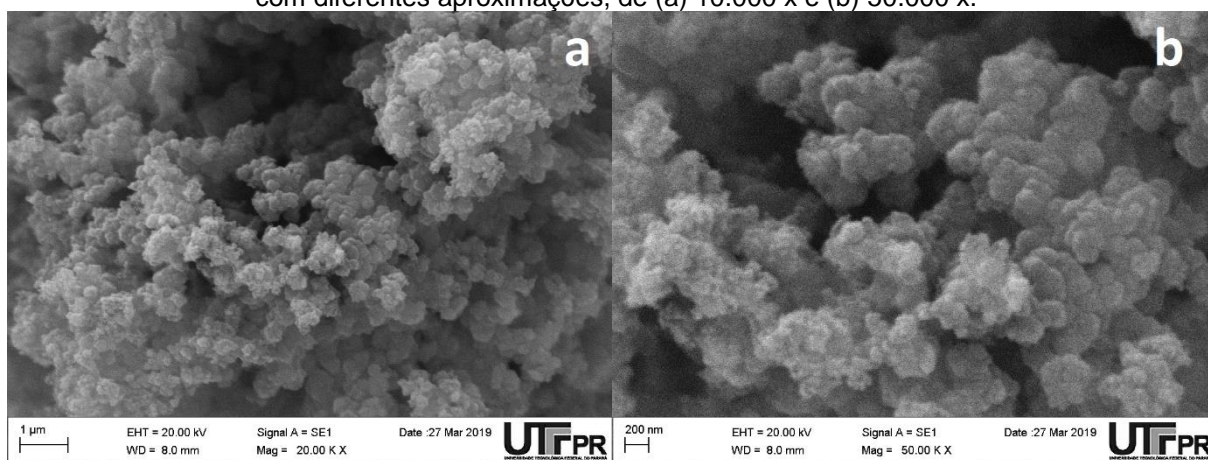
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 9 - Análises de MEV para o PPI/ TiO_2 1/0,01 com diferentes aproximações, de (a) 10.000 x e (b) 50.000 x.



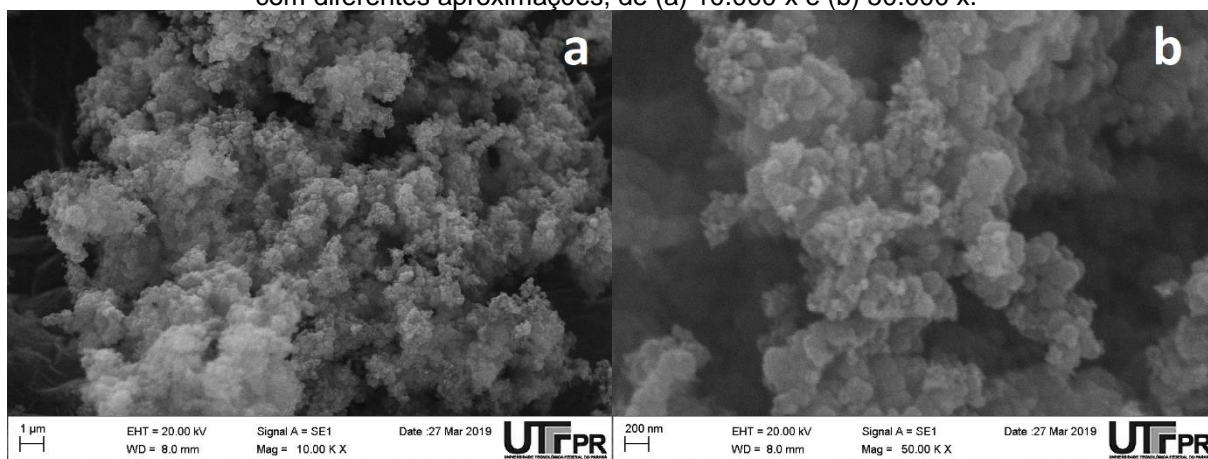
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 10 - Análises de MEV para o PPI/TiO₂ 1/0,1 com diferentes aproximações, de (a) 10.000 x e (b) 50.000 x.



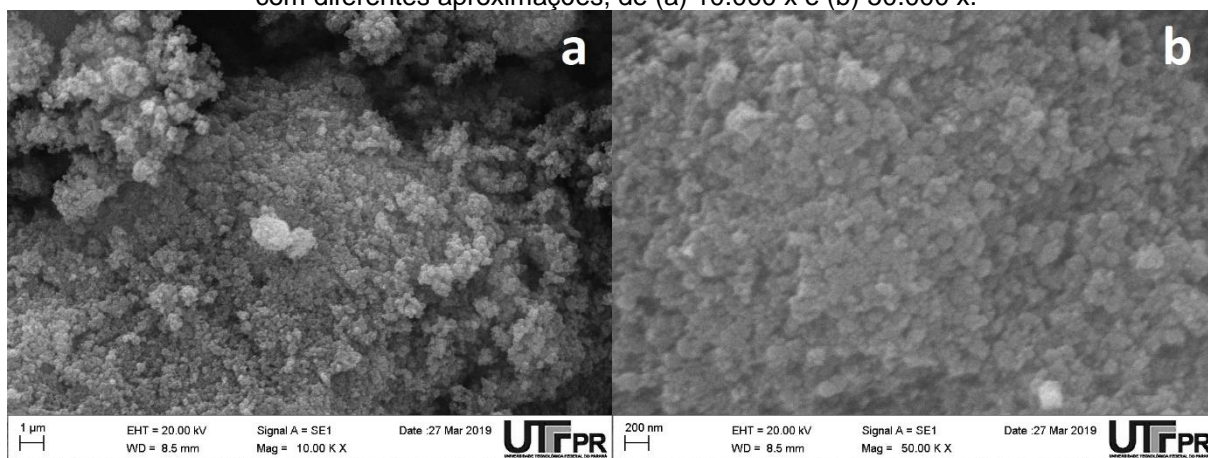
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 11 – Análises de MEV para o PPI/TiO₂ 1/0,5 com diferentes aproximações, de (a) 10.000 x e (b) 50.000 x.



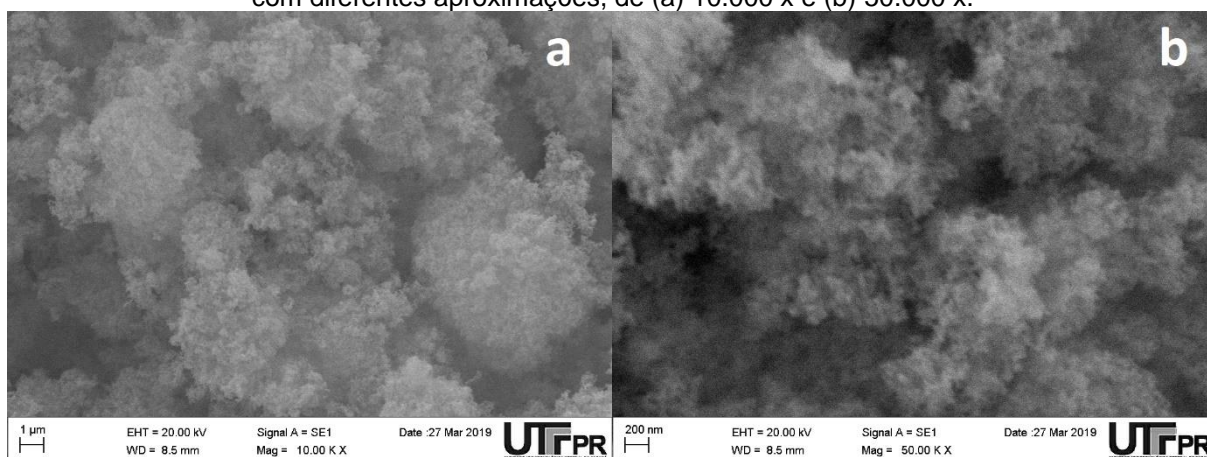
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 12 - Análises de MEV para o PPI/TiO₂ 1/1 com diferentes aproximações, de (a) 10.000 x e (b) 50.000 x.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 13 - Análises de MEV para o TiO_2 com diferentes aproximações, de (a) 10.000 x e (b) 50.000 x.



Fonte: Autoria própria (2019).

5.1.2 Análise Térmica

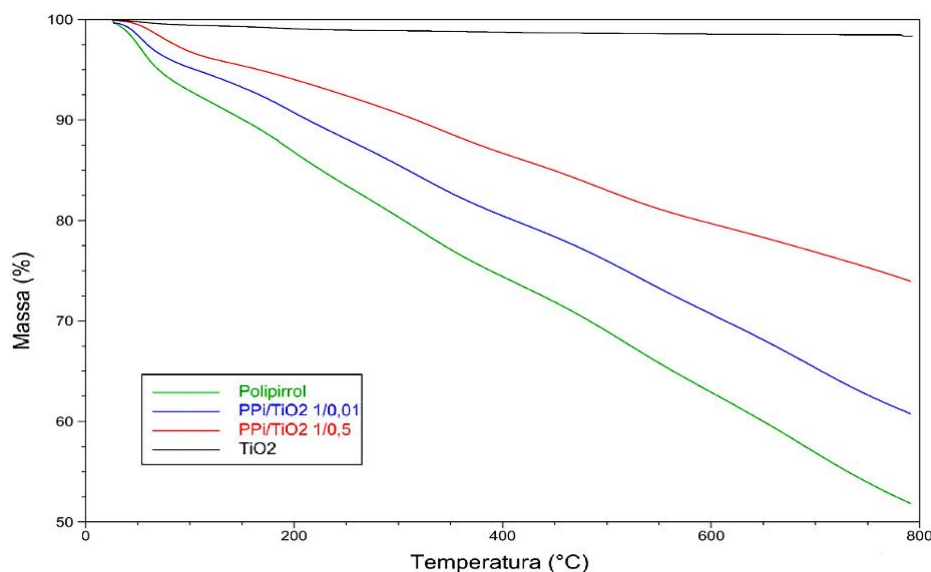
De acordo com a resultados da análise de TGA presente na Tabela 1 e na Figura 14, a estabilidade térmica dos compósitos sintetizados é maior em comparação ao polipirrol puro, na mesma faixa de temperatura até 800 °C, mesmo usando grandes quantidades do monômero em sua síntese (sólido PPI/ TiO_2 1/0,01). Contudo, o aumento da quantidade de polipirrol na amostra diminuiu sua estabilidade térmica, sendo a massa perdida durante o aquecimento de 26,01% para o compósito PPI/ TiO_2 1/0,5 e 38,89% para o sólido com razão molar de 1/0,01. Em contrapartida, como o TiO_2 é um sólido cristalino inorgânico com boa estabilidade, sua análise de TGA mostra uma pequena variação de massa, perdendo apenas 1,64% ao longo do aquecimento.

Tabela 1- % de massa perdida durante o aquecimento.

Amostra	Umidade (até 100°C)	100°C até 200°C	200°C até 800°C	Massa total perdida
Polipirrol	6,97	6,01	35,05	48,03
PPI/ TiO_2 1/0,01	4,45	4,46	29,98	38,89
PPI/ TiO_2 1/0,5	3,14	2,78	20,09	26,01
TiO_2	0,54	0,37	0,73	1,64

Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 14 - Análise de TGA do polipirrol, do TiO₂ e dos compósitos PPI/TiO₂ nas razões 1/0,01 e 1/0,05.



Fonte: Autoria própria 2019.

Na Figura 14 pode-se observar que a primeira perda de peso ocorreu em 100 °C devido à evaporação das moléculas de água remanescentes após secagem e/ou água absorvida antes dos testes de fotocatalise. A segunda perda de peso ocorreu entre 100 e 200 °C, e é atribuída, segundo Piewnuan *et al.* (2014), a eliminação da umidade e dos solventes restantes. A partir dos dados da Tabela 1, que apresentam as informações referentes a porcentagem de massa perdida por umidade (até 100 °C), pode-se evidenciar que o polipirrol, como apresentado por Soldi (2007), é um polímero higroscópico, e quanto maior a quantidade deste no sólido híbrido, maior a umidade intrínseca no catalisador preparado (lembrando que a umidade intrínseca pode ser perdida até 200 °C). Finalmente, a terceira perda de peso, que ocorre entre 200 até 800 °C, é devido à degradação do polipirrol.

Por fim, é interessante observar, que o polipirrol preparado é mais estável em comparação aos apresentados por Piewnuan *et al.* (2014) e Sangareswari e Sundaram (2015). Nesses estudos, em 800 °C, o polipirrol já estava todo degradado e o polipirrol preparado neste estudo, como é possível verificar na Tabela 1, na temperatura de 800°C ainda apresenta 51,97% de sua massa. Este resultado evidencia o potencial de utilização do PPI, que é um polímero condutor, em processos realizados na presença de calor, como por exemplo, incorporação em componentes eletrônicos (FAEZ *et al.*, 2000).

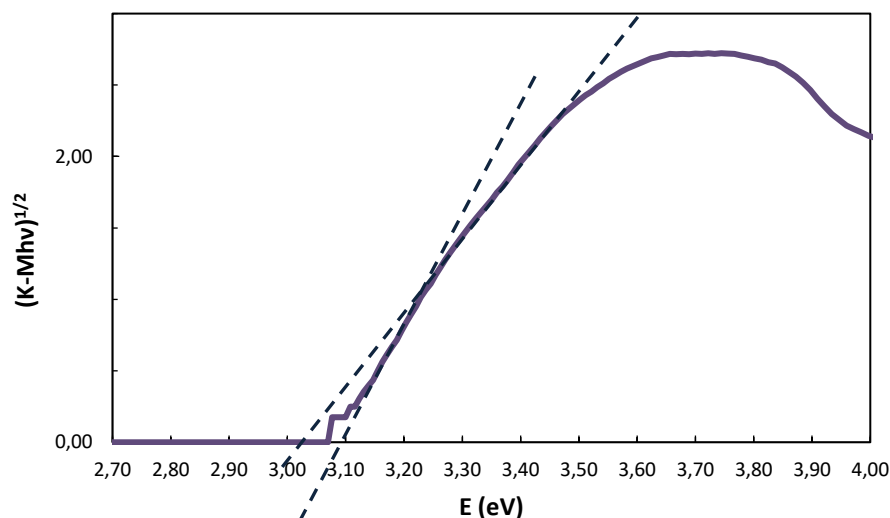
5.1.3 Espectroscopia de Refletância Difusa

Para determinar a energia de bandgap dos sólidos utilizados (TiO_2 , polipirrol e as diferentes razões molares de PPi/TiO_2) realizou-se a análise de espectroscopia de refletância difusa UV-vis. As energias de bandgap foram estimadas por meio do gráfico da raiz quadrada da função de Kubelka-Munk (F_{KM}) multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido ($h\nu$) versus a energia de excitação do fóton ($h\nu$) (Figura 15, Apêndice A, Apêndice B, Apêndice C, Apêndice D e Apêndice E).

A partir dos dados obtidos nos gráficos, se construiu a Tabela 2, que contém os valores de bandgap para todos os catalisadores testados. O valor obtido de 2,5 eV para o polipirrol está semelhante aos valores encontrados por outros autores, como Sangareswari e Sundaram (2015). Este mesmo autor, porém, quando sintetizou seus compósitos híbridos de polipirrol e TiO_2 , encontrou valores de bandgap intermediários a seus precursores puros. Os valores obtidos presentes na Tabela 2 são inferiores ao TiO_2 e muito próximos ao do polipirrol puro. Este fato indica que podem ter ocorrido possíveis aglomerações e irregularidades na distribuição do TiO_2 e até do próprio polipirrol nos compósitos, decorrente, possivelmente de dificuldades na dispersão durante a síntese química, como evidencia também as análises de MEV.

Já em relação ao TiO_2 puro, na Figura 15, têm-se a formação de duas inclinações que podem ser associadas à duas fases cristalinas presentes nesse fotocatalisador (OHTANI *et al.*, 2010). Portanto, os valores encontrados de 3,0 e 3,1 eV correspondem a fase rutilo e a fase anatase, respectivamente, e estão próximos dos valores obtidos na literatura (AMORIM, 2017; LÓPEZ; GÓMEZ, 2012).

Figura 15 - Raiz quadrada da função de Kubelka-Munk multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido ($h\nu$) em função da energia para o TiO_2 .



Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 2 - Valores de Bandgap para os sólidos.

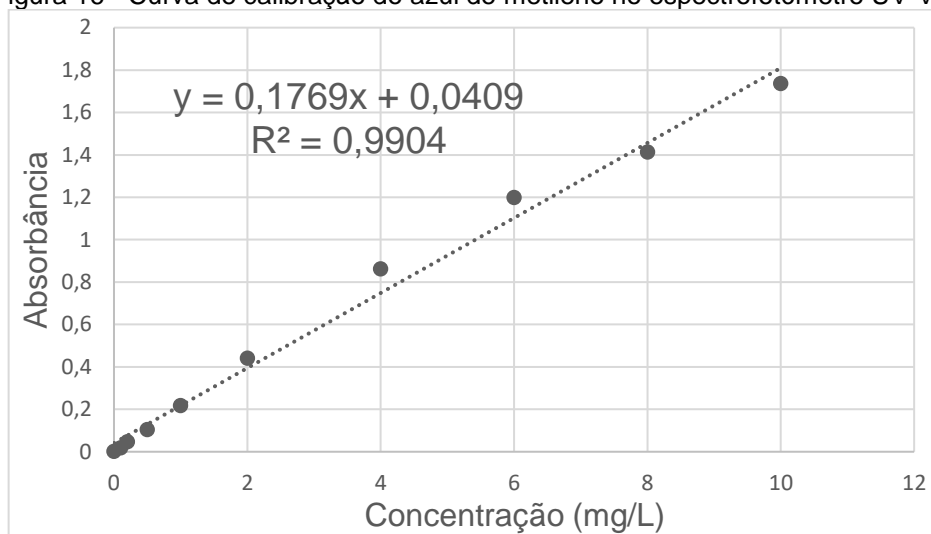
Catalisador	Bandgap (Ev)
TiO_2 anatase	3,1
TiO_2 rutilo	3,0
Polipirrol	2,5
PPi/ TiO_2 1/0,01	2,4
PPi/ TiO_2 1/0,1	2,4
PPi/ TiO_2 1/0,5	2,4
PPi/ TiO_2 1/1	2,4

Fonte: Autoria própria (2019).

5.1.4 Curva de Calibração

Para realizar a análise dos dados de concentração do corante durante os testes de adsorção e na degradação fotocatalítica, foi utilizado o espectrofotômetro UV-VIS, conforme anteriormente descrito. Primeiramente, com os dados de absorvância encontrados para diferentes diluições do corante, construiu-se uma curva de calibração de concentração versus absorvância. A curva de calibração construída para o corante azul de metileno e as diferentes diluições do corante usadas para a análise são mostradas nas Figuras 16 e 17, respectivamente. Foi obtido um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9904$, o que indica um bom ajuste conferindo uma maior confiabilidade aos dados.

Figura 16 - Curva de calibração do azul de metileno no espectrofotômetro UV-Vis.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Figura 17 – Preparo das soluções utilizadas na curva de calibração do azul de metileno.



Fonte: Autoria Própria (2019).

5.1.5 Adsorção

Segundo Li *et al.* (2013) o polipirrol puro apresenta uma fraca capacidade de adsorção e, como observado nos testes realizados por Amorim (2017), o TiO_2 também não apresenta uma grande remoção do corante por esse processo. Estes dados estão de acordo com os resultados obtidos e apresentados na Tabela 3. Mesmo com valores não muito elevados na etapa de adsorção, pode-se observar, de maneira geral, que o aumento da quantidade de pirrol no catalisador preparado eleva a capacidade de remoção do corante por adsorção.

Tabela 3 - Porcentagem de remoção do corante durante a adsorção.

Amostra	% remoção do corante
TiO ₂	1,3
PPi/TiO ₂ 1/1	2,5
PPi/TiO ₂ 1/0,5	3,3
PPi/TiO ₂ 1/0,1	3,8
PPi/TiO ₂ 1/0,01	3,8
PPi	4,0

Fonte: Autorial Própria (2019).

Li *et al.* (2013) e Salehi, Hashemipour e Mirzaee (2012) mostraram que a influência na adsorção do azul de metileno relacionada com o pH, está associada com as cargas superficiais (Tabela 4). Como o azul de metileno é um corante catiônico, sua adsorção é favorecida pelo aumento do pH. Porém, de acordo com os resultados dos experimentos realizados variando o pH, a elevação deste parâmetro parece favorecer mais o TiO₂ do que os catalisadores preparados. Este fato se dá, pois, quando o valor do pH do catalisador é elevado acima do ponto isoelétrico, a superfície do sólido apresenta cargas negativas, e, como o azul de metileno é um corante catiônico, ocorre a adsorção por atração eletroestática. Segundo Salehi, Hashemipour e Mirzaee (2012), o ponto isoelétrico do TiO₂ puro é de 6,8 e dos compósitos de PPi/TiO₂ é por volta de 10,5. A faixa de pH testada foi maior do que o ponto isoelétrico do TiO₂, mas inferior ao ponto isoelétrico dos compósitos híbridos, por isso o TiO₂ obteve uma maior evolução em sua capacidade de remoção por adsorção do que os compósitos testados.

Tabela 4 - Porcentagem de remoção do corante durante a adsorção variando o pH.

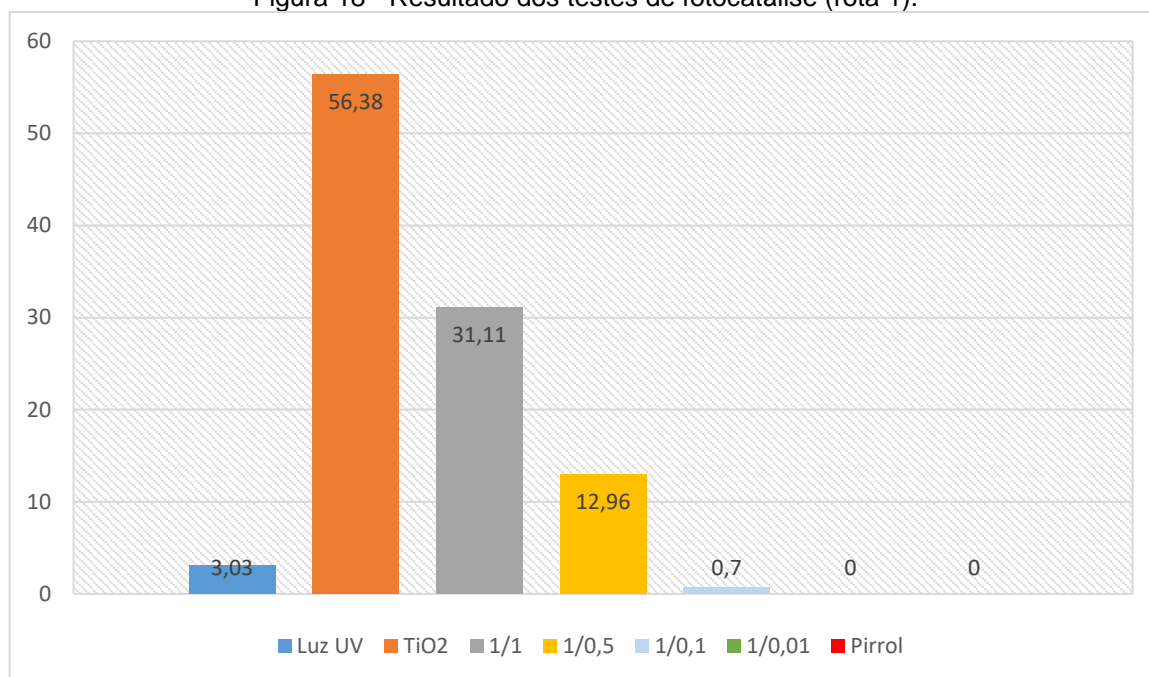
Amostra	% remoção do corante
TiO ₂ (pH 7)	2,9
TiO ₂ (pH 9)	4,1
PPi/TiO ₂ 1/0,5 (pH7)	3,3
PPi/TiO ₂ 1/0,5 (pH9)	3,6

Fonte: Autorial Própria (2019).

5.1.6 Testes de Fotocatálise

Na Figura 18 são mostrados os resultados dos experimentos de fotocatalise em luz UV, expressos em porcentagem de remoção do corante azul de metileno (AM), para o TiO_2 e para os compósitos de PPI/ TiO_2 nas razões molares de 1/1; 1/0,5; 1/0,1 e 1/0,01. Primeiramente, foram realizados testes somente com a lâmpada UV sem a adição de um fotocatalisador. Estes testes analisaram sua influência na degradação do corante (somente fotólise), sendo obtido um valor de 3,03% de remoção. Em seguida, foi feito o teste com o TiO_2 puro, o qual foi capaz de remover 56,38% do corante presente na solução aquosa.

Figura 18 - Resultado dos testes de fotocatalise (rota 1).



Fonte: Autoria Própria (2019).

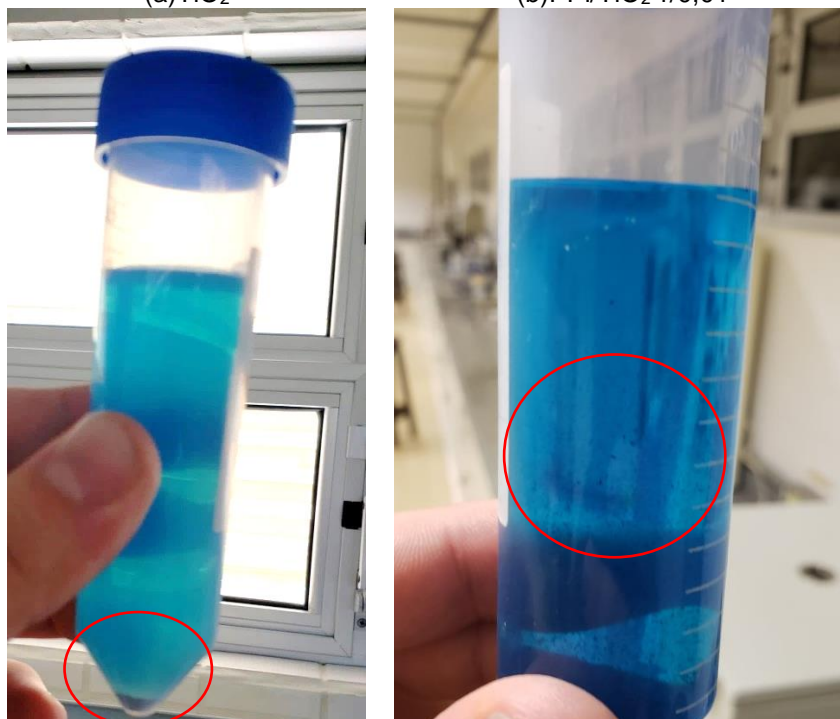
Em seguida, os compósitos híbridos de polipirrol e dióxido de titânio foram testados. De acordo com os resultados da Figura 18, ocorreu uma diminuição quase proporcional da capacidade de remoção do corante, à medida que se diminuiu a quantidade de TiO_2 na formulação dos compósitos. Para os sólidos de razão molar 1/1 e 1/0,5, que possuem, respectivamente, duas e quatro vezes menos mols de TiO_2 em sua composição, em comparação com ele puro, foram obtidas 31,11% e 12,96% de remoção do azul de metileno.

Os sólidos com uma maior quantidade de polipirrol 1/0,1 e 1/0,01 (compósitos que possuem 20 e 200 vezes menos mols de TiO_2 em comparação com o sólido puro) e o próprio polipirrol puro, apresentaram remoções praticamente nulas, de 0,7%, 0% e 0%, respectivamente. Essa diminuição na capacidade de remover o corante da solução testada, se deve pela pequena concentração de TiO_2 da mistura, o qual é o responsável pela fotocatalise em si. O polímero condutor entra com a função de doar elétrons e diminuir a barreira energética para a realização da excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução do TiO_2 , porém, isso não ocorreu de forma efetiva nos sólidos testados, pois, para grandes quantidades de polipirrol, muito provavelmente, o polímero formou um bloqueio que impediu a passagem de luz para o TiO_2 , e conseqüentemente diminuiu sua fotoatividade (HE *et al.*, 2014; MEDEIROS *et al.*, 2012; SANDHYA; SUGUNAN; S., 2014).

Ainda, a diminuição da capacidade de remoção pode ter ocorrido pela dificuldade de separação do sólido e do corante ao final dos experimentos. Esse problema na separação promove o aumento da turbidez da amostra e afeta a passagem de luz durante a leitura da absorbância no espectrofotômetro, o que influencia negativamente o resultado. Na Figura 19 são mostradas as alíquotas centrifugadas por uma hora a 3500 rpm. Na Figura 19a, para a centrifugação do TiO_2 , pode-se verificar a ausência de sólidos em suspensão no meio, estando estes apenas no fundo do recipiente, decorrente de uma centrifugação eficiente. Já na Figura 19b, para a centrifugação de um nanocompósito, é possível observar a presença de sólidos que não foram separados. Uma explicação razoável seria que a densidade do polímero (e conseqüentemente dos compósitos que possuem uma maior quantidade de polipirrol) – segundo seu fabricante comercial Sigma-Aldrich em sua ficha técnica – é bem menor em comparação à densidade do TiO_2 , dificultando a separação. A presença do compósito em suspensão pode ter contribuído negativamente para a análise de cor.

Por fim, os resultados da fotocatalise foram afetados de uma maneira mais significativa com esse problema do que os resultados da adsorção. Isso pode ter ocorrido pela agitação mais prolongada durante os testes de fotocatalise, uma vez que esse processo teve uma duração 4 vezes superior à dos testes de adsorção.

Figura 19 - Soluções de corante e fotocatalisadores após o teste
(a)TiO₂ (b)PPI/TiO₂ 1/0,01



Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: (a) solução de TiO₂ e corante (b) solução de PPI/TiO₂ 1/0,01 e corante.

A solubilidade de uma substância orgânica está diretamente relacionada com a estrutura molecular, especialmente com a polaridade das ligações e da espécie química como um todo (momento de dipolo), e depende, portanto, das forças de atração intermoleculares (MARTINS; LOPES; DE ANDRADE, 2013). Como o polipirrol apresenta uma grande cadeia de carbonos e o corante azul de metileno também possui uma grande quantidade de carbonos em sua estrutura, há uma maior dispersão do sólido no meio, e uma maior interação intermolecular. Essa interação maior, dificulta o processo de separação por centrifugação. Para melhorar a operação de separação, autores como Deng *et al.* (2013) utilizam centrífugas com uma maior potência (até quatro vezes mais do que a utilizada neste presente estudo), ou também membranas que apresentem o tamanho adequado para a separação dos sólidos de escala nanométrica.

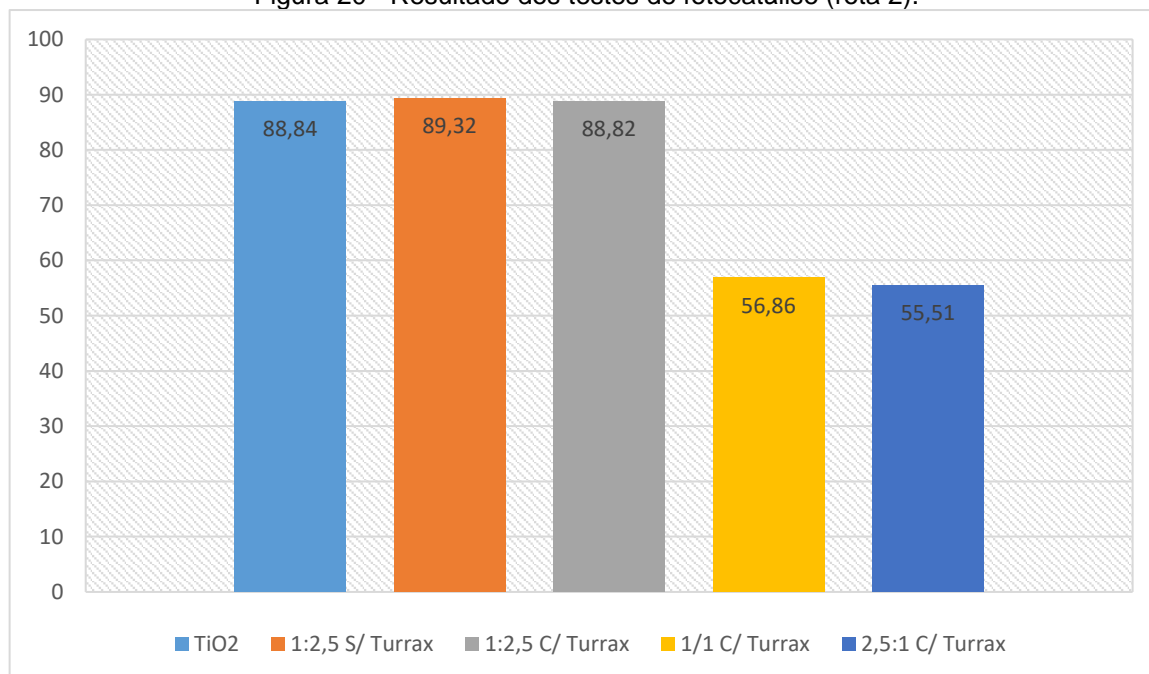
5.2 ROTA 2

Na Figura 20, são mostrados os resultados dos experimentos de fotocatalise para os compósitos preparados pela rota 2, expressos em porcentagem de remoção

do corante azul de metileno (para a determinação destes dados, foi utilizada a mesma curva de calibração já descrita acima para a rota 1).

Primeiramente, realizou-se o experimento de fotocatalise com o TiO_2 puro. O semicondutor sozinho foi capaz de degradar 88,84% do corante presente em solução (lembrando que estes testes foram feitos com um volume menor, de 100 mL de solução, e uma maior concentração de catalisador 0,3 g/L). Em seguida, foram testados os compósitos híbridos de PPI/ TiO_2 sintetizados em diferentes razões molares e diferentes níveis de agitação. O compósito que obteve a maior eficiência foi o PPI/ TiO_2 1/2,5 sintetizado sob agitação magnética comum (na ausência de agitação mecânica com o Ultra Turrax). Este compósito é o que possui uma maior quantidade de TiO_2 em sua composição, em comparação aos demais híbridos de polipirrol e TiO_2 . Uma observação importante é que, apesar da degradação não apresentar um valor muito maior do que com o TiO_2 puro, necessitou-se de apenas uma quantidade muito menor de TiO_2 para se obter a mesma degradação: uma vez que se utilizou exatamente a mesma massa de cada sólido, 0,1 g, nos testes de fotocatalise.

Figura 20 - Resultado dos testes de fotocatalise (rota 2).



Fonte: Aatoria Própria (2019).

Pode-se observar também, que os compósitos que possuem uma menor quantidade de TiO_2 em sua formulação, apresentaram uma menor porcentagem de degradação do corante. No entanto, foi possível ainda remover 56,85% e 55,51%, utilizando os compósitos contendo razões molares de PPI/ TiO_2 de 1/1 e 2,5/1. Neste

sentido, o aumento da quantidade de polipirrol no compósito não afetou de forma significativa a degradação do corante, e, pode-se assim observar, uma sinergia entre o dióxido de titânio e o polipirrol na composição do fotocatalisador.

5.3 APLICAÇÃO DE EQUIPAMENTOS PARA DISPERSÃO

Segundo Zheng *et al.* (2012), em reações químicas, o ultrassom desempenha um papel importante, aumentando a velocidade de reação e aumentando a conversão em até 70%. Autores como Deng *et al.* (2013), Gao *et al.* (2016), Li *et al.* (2013) e Wang *et al.* (2008) utilizaram a sonda de ultrassom para a dispersão do TiO₂ durante a síntese química dos compósitos híbridos de TiO₂ e polipirrol, afim de dispersar as partículas, evitar a formação de aglomerados e propiciar uma melhor homogeneização e eficiência de síntese.

O ultrassom caracteriza-se por ondas sonoras de alta frequência acima da capacidade de audição humana, ou seja, acima de 20 kHz. No caso da utilização de um dispositivo de ultrassom, as ondas sonoras se propagam pelo fluido alternando entre ciclos de alta pressão (compressão) e baixa pressão (rarefação), cuja regularidade depende da frequência. Durante o ciclo de baixa pressão, as ondas sonoras criam pequenas bolhas ou regiões de vácuo no fluido. Quando estas bolhas atingem um volume no qual elas não conseguem mais absorver energia, elas colapsam violentamente durante o ciclo de alta pressão. Este fenômeno é chamado cavitação (CASSOL, 2016). As partículas de TiO₂ na solução durante a síntese muitas vezes formam grandes aglomerados; isso ocorre devido à diminuição do tamanho da partícula, exigindo fortes tensões a fim de quebrar as forças de adesão. A agitação mecânica muitas vezes aplicada para a melhor homogeneização da dispersão não evita que as partículas se reassociem. Forças externas são necessárias para que esse fenômeno não ocorra e a aplicação do ultrassom melhora consideravelmente a homogeneização dessas partículas, criando sobre estas elevadas tensões (GOHARSHADI; AZIZI-TOUPKANLOO, 2013).

Porém, como citado no trabalho de Cassol (2016), a sonda de ultrassom apresenta desvantagens como alto valor de compra e dificuldade de escalonamento, sendo que sua aplicação em escala industrial ainda está em fase de estudos. Desta forma, os compósitos sintetizados pela rota 1 não utilizaram este equipamento para a dispersão, a fim de avaliar a eficiência da síntese sem ele. Porém, a partir dos

resultados obtidos para esta rota, pode-se concluir que o preparo dos sólidos ocorreu apenas por interações físicas, não ocorrendo uma sinergia entre eles, e, que, com a diminuição da quantidade de TiO_2 ocorreu uma diminuição considerável na capacidade de remoção de corante.

Em substituição à sonda de ultrassom (sonicador) também foi testado na rota de síntese química 2 um equipamento com agitação vigorosa por um tempo maior junto da utilização do homogeneizador ULTRA-TURRAX. Esse tipo de homogeneizador é conhecido como roto-estator. Nele há um eixo externo que cisalha, por impacto, as partículas de uma dispersão por meio de uma hélice que gira em alta rotação em um eixo interno. Esse dispersor atua com funções de agitação, dispersão, homogeneização e emulsificação, o que pode ser interessante para melhorar a eficiência na formação de compósitos (CASSOL,2016; OUZINEB *et al.*, 2006). Porém, por meio dos dados dos testes de fotocatalise demonstrados na Figura 20, obteve-se uma remoção de 88,82% com o homogeneizador e 89,32% sem a utilização deste equipamento, sendo possível assim, observar que a etapa adicional de agitação e a utilização do equipamento ULTRA-TURRAX não se mostrou mais eficiente nesta rota de síntese.

6. CONCLUSÃO

Por meio deste estudo, foi possível desenvolver a polimerização “in situ” dos compósitos híbridos de TiO_2 e polipirrol, sua caracterização e aplicações em testes fotocatalíticos. As sínteses químicas foram realizadas por duas diferentes rotas. Apesar de não ser possível comparar diretamente as rotas feitas por meio da diferença da quantidade de catalisador utilizado e pelo volume de solução nos testes de fotocatalise, pode-se observar que os resultados obtidos pela rota 2 foram mais promissores. O compósito PPi/TiO_2 1/2,5, sintetizado pela rota 2, foi o que obteve um melhor desempenho, apesar ter em sua composição 4 vezes menos TiO_2 , apresentando uma eficiência de remoção próxima à do TiO_2 puro. Já o compósito PPi/TiO_2 2,5/1 que teve uma menor quantidade de TiO_2 em sua composição em comparação com o sólido PPi/TiO_2 1/1, não teve a capacidade de degradação do corante afetada de forma significativa com a essa diminuição. Pode-se assim, observar uma sinergia entre o TiO_2 e o polipirrol na composição desse fotocatalisador.

Em relação as análises de caracterização de MEV e refletância difusa dos catalisadores preparados pela rota 1, pode-se observar que ocorreu uma dispersão heterogênea do TiO_2 durante a síntese e que os compósitos preparados apresentam tamanho de partícula nanométrico. Já na caracterização pelo TGA, verificou-se a formação de compósitos termicamente mais estáveis em comparação ao polipirrol puro.

Com relação aos testes de adsorção, foi possível observar que o pH influencia o processo. Ainda, verificou-se que quanto maior a quantidade de polipirrol no catalisador, maior é a remoção pelo processo de adsorção.

Nos testes fotocatalíticos feitos para os nanocompósitos preparados pela rota 1, demonstrou-se uma capacidade de remoção de corante proporcional a quantidade de TiO_2 presente na formulação dos sólidos. A partir desses resultados fotocatalíticos e dos resultados de caracterização, foi possível verificar que, por essa rota de síntese os compósitos apresentaram apenas uma junção física, sem apresentar sinergia.

Para melhorar as características dos compósitos em relação a uma dispersão das partículas durante a síntese, testou-se nos sólidos da rota 2, a agitação pelo homogeneizador ULTRA-TURRAX como substituto da sonda de ultrassom. Porém, os testes realizados, demonstraram que nas condições testadas não se obteve uma melhora no desempenho associada a este equipamento. Para trabalhos futuros, é

interessante realizar a caracterização dos sólidos preparados pela rota 2, sintetizar os sólidos com condições de dispersão mais eficiente das partículas, ou ainda, adicionar surfactantes com capacidade de auxiliar no processo de polimerização. Também é relevante utilizar equipamentos de centrifugação com uma potência mais elevada ou membranas com tamanho específico para a retenção das partículas, principalmente para sólidos com uma maior quantidade de polipirrol nas amostras.

Ainda, sugere-se para trabalhos futuros, a realização da fotocatalise sob irradiação do sol, visto que a aplicação de nanocompósitos se mostra bastante promissora na utilização de luz visível. Além disso, os custos envolvidos no processo precisam ser levados em consideração, principalmente, objetivando o aumento de escala do processo.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. R. A. **Síntese sonoquímica de novos nanohíbridos de óxido de vanádio/polímero condutor**. 2013. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.
- AMORIM, S. M. **Desenvolvimento de tintas fotocatalíticas com estabilidade aumentada utilizando fotocatalisadores à base de microesferas de dióxido de titânio**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017
- ANIRUDHAN, T. S.; REJEENA, S. R. Photocatalytic Degradation of Eosin Yellow Using Poly (pyrrole-co-aniline) -Coated TiO₂ / Nanocellulose Composite under Solar Light Irradiation. **Journal of Materials**, v. 2015, p. 11, 2015.
- ARANTES, C. et al. Dessorção iônica e degradação de filmes de polipirrol dopado com dodecilsulfato induzidas por elétrons de alta energia. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 61–65, 2008.
- BALBINO, R. O. **Remoção do corante azul de metileno por fotocatalise heterogênea com radiação uv artificial e dióxido de titânio (TiO₂) como catalisador**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia em Radiologia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015.
- BRANCHER, M.; OLIVEIRA, V.V.; LISBOA, H.M. Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação em Superfícies Autolimpantes. 2015.
- BRUSAMARELLO, C. Z. **Monitoramento de processos de polimerização em meio disperso**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.
- CAMPOS, A. M; FAEZ, R.; REZENDE, M. C. Síntese do polipirrol com surfactantes aniônicos visando aplicações como absorvedores de micro-ondas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 3, p. 351–359, 2014.
- CASSOL, S. G. Estudo da aplicação do ultrassom e de um agitador de alta velocidade no desenvolvimento de protetores solares. 2016.
- DEIVANAYAKI, S. et al. Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composites by chemical oxidative method. **Optik**, v. 124, n. 12, p. 1089–1091, 2013.
- DENG, F. et al. Preparation of conductive polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 395, p. 183–189, 2012.
- DENG, F. et al. Visible-light photocatalytic degradation performances and thermal stability due to the synergetic effect of TiO₂with conductive copolymers of polyaniline and polypyrrole. **Nanoscale**, v. 5, n. 18, p. 8703–8710, 2013.

FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química nova na escola**, v. 11, p. 13–18, 2000.

FREEBORN, J. R.; SAMPLE, D. J.; FOX, L. J. Residential Stormwater: Methods for Decreasing Runoff and Increasing Stormwater Infiltration. **Journal of Green Building**, v. 7, n. 2, p. 15–30, 2012.

GAO, F. et al. Preparation of polypyrrole/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance. **Particuology**, v. 26, p. 73–78, 2016.

GOHARSHADI, E. K.; AZIZI-TOUPKANLOO, H. Silver colloid nanoparticles: ultrasound-assisted synthesis, electrical and rheological properties. **Powder technology**, mar. 2013. v. 237, n. March, p. 97–101.

HANSEN, Betina. **Metodologia para produção de biossensores amperométricos enzimáticos utilizando polímeros condutores: Caso Polianilina**. 2011. 111f. Tese (Mestrado em Ciências e Tecnologias dos Materiais), Porto Alegre, 2011.

HE, M. Q. et al. Synthesis of molecularly imprinted polypyrrole/titanium dioxide nanocomposites and its selective photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light irradiation. **Express Polymer Letters**, v. 8, n. 11, p. 850–861, 2014.

HERNÁNDEZ, I. et al. Ultrasonic Synthesis: Structural, Optical and Electrical Correlation of TiO₂ Nanoparticles. v. 7, n. September 2015, p. 8832–8847, 2012.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69–96, 1995.

JÚNIOR, Sebastião V. C. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2002.

KANGWANSUPAMONKON, W.; JITBUNPOT, W.; KIATKAMJORNWONG, S. C. Residential Stormwater: Methods for Decreasing Runoff and Increasing Stormwater Infiltration. **Journal of Green Building**, v. 7, n. 2, p. 15–30, 2012.

LI, X. et al. Macroporous polypyrrole-TiO₂ composites with improved photoactivity and electrochemical sensitivity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 411, p. 34–40, 2013.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; DE ANDRADE, J. B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1248–1255, 2013.

MEDEIROS, E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 62–77, 2012.

MORO, C. C.; LANSARIN, M. A.; BAGNARA, M. Nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio: Comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1560–1565, 2012.

MUTHIRULAN, P.; MEENAKSHISUNDARARAM, M.; KANNAN, N. Beneficial role of ZnO photocatalyst supported with porous activated carbon for the mineralization of alizarin cyanin green dye in aqueous solution. **Journal of Advanced Research**, v. 4, n. 6, p. 479–484, 2013.

NASCIMENTO, U, M. **Preparação, Caracterização e testes catalíticos de um fotocatalizador marnético (Fe₃O₄) na degradação de um poluente-modelo: Acid Blue 9.** 2013. Tese (Doutorado em ciências) -Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

NATU, G.; WU, Y. Photoelectrochemical study of the ilmenite polymorph of CdSnO₃ and its photoanodic application in dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6802–6807, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

OHTANI, B. et al. What is Degussa (Evonic) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2–3, p. 179–182, 2010.

OUZINEB, K. et al. Homogenisation devices for the production of miniemulsions. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 9, p. 2994–3000, 2006.

PACHECO, F. Energias Renováveis: breves conceitos. **Terra**, p. 4–11, 2006.

PAGAN, G. et al. Low band-gap pyrrole-based conducting polymers. v. 84, p. 451–452, 1997.

PEREIRA, J. C. **Estudo do comportamento de nanopartículas de dióxido de titânio em diferentes suspensões.** 2010. Tese (Doutorado em engenharia de materiais). Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010.

PIEWNUAN, C. et al. Preparation of TiO₂/(TiO₂-V₂O₅)/polypyrrole nanocomposites and a study on catalytic activities of the hybrid materials under UV/Visible light and in the dark. **Superlattices and Microstructures**, v. 75, p. 105–117, 2014.

RESTREPO, G.; VALENCIA, S.; MARIN, J. M. Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment. **The Open Materials Science Journal**, v. 4, n. 2, p. 9–14, 2010.

RIAZ, U.; ASHRAF, S. M.; KASHYAP, J. Enhancement of photocatalytic properties of transitional metal oxides using conducting polymers: A mini review. **Materials Research Bulletin**, v. 71, p. 75–90, 2015.

SALEIRO, G. T. et al. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 162–167, 2010.

SANDHYA, K.P.; SUGUNAN, S. **Synthesis, characterization and applications of hybrid anocomposites of TiO₂ with conducting polymers**. 2014. Tese (Doutorado em Química)-University of Science and Technology, Kerala, 2014.

SANGARESWARI, M.; SUNDARAM, M. M. Development of efficiency improved polymer-modified TiO₂ for the photocatalytic degradation of an organic dye from wastewater environment. *Applied Water Science*, v. 7, n. 4, p. 1781–1790, 2017.

SINGH, A. P. et al. Iron doped nanostructured TiO₂ for photoelectrochemical generation of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 20, p. 5363–5368, 2008.

SOLDI, V. Universidade Federal De Santa Catarina Programa De Pós-Graduação Em Química Caroline Teixeira Vasques Florianópolis, Maio De 2007. 2007.

SURI, R. P. S. et al. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 665–673, 1993.

TAN, Y.; GHANDI, K. Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization. **Synthetic Metals**, v. 175, p. 183–191, 2013.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W. F. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) -Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

TERAN, F. Aplicação De Fotocatálise Heterogênea E Homogênea Para a Remoção De Cor Em Efluentes Provenientes De Indústria De Processamento De Couro. **Revista Monografias Ambientais**, v. 13, n. 3, p. 3316–3325, 2014.

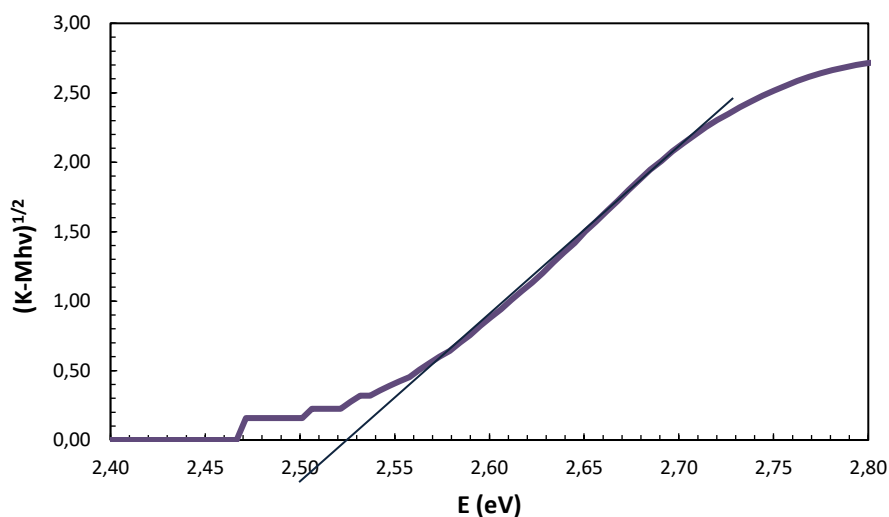
VIEIRA, F. F. et al. Fotocatálise solar: aplicações e tendências atuais. In XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA. 1999, Campina Grande Anais... Lindóia: Universidade Estadual da Paraíba, 1999.

WANG, D. et al. Sunlight photocatalytic activity of polypyrrole-TiO₂ nanocomposites prepared by “in situ” method. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, p. 1162–1166, 2008.

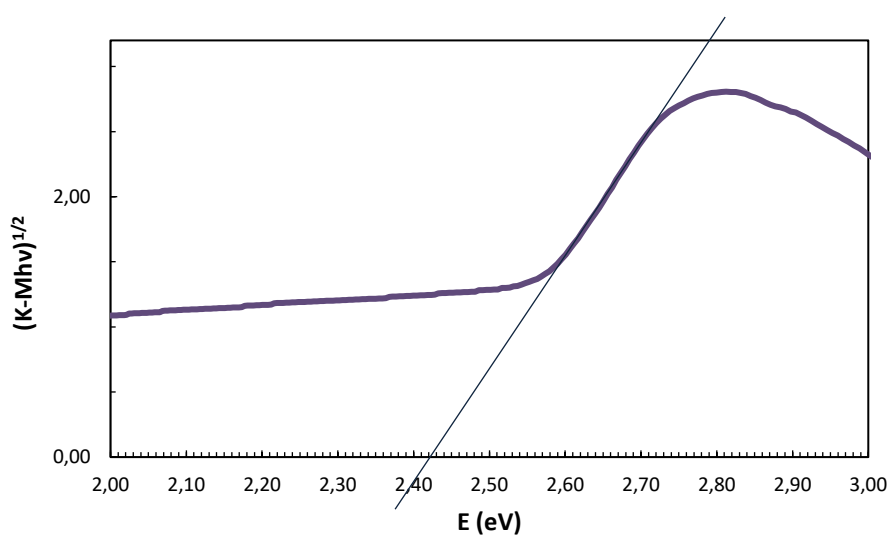
ZHENG, M. M. et al. Ultrasonic pretreatment for lipase-catalyzed synthesis of phytosterol esters with different acyl donors. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 5, p. 1015–1020, 2012.

APÊNDICES

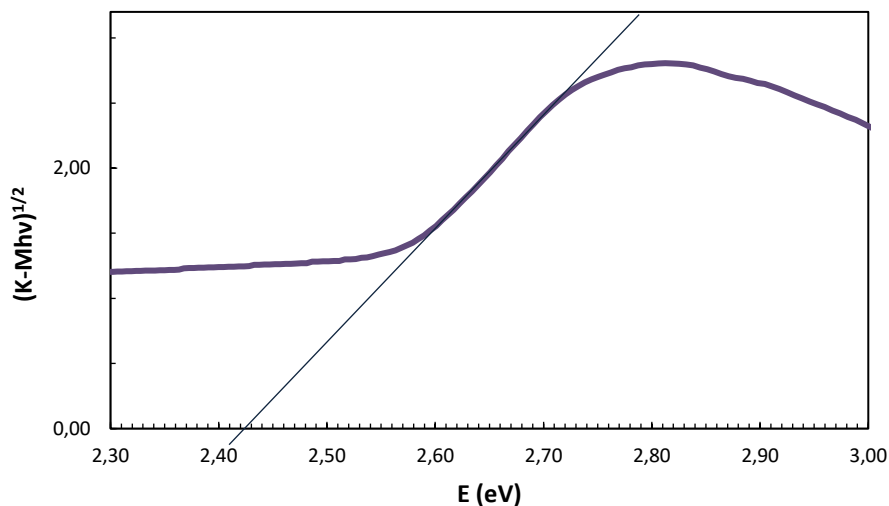
APÊNDICE A – Raiz quadrada da função de Kubelka-Munk multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido ($h\nu$) em função da energia para o polipirrol



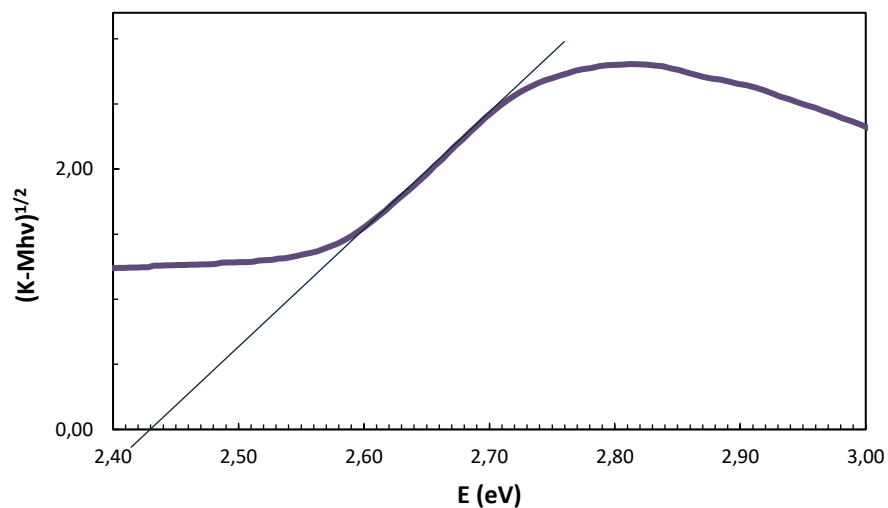
APÊNDICE B – Raiz quadrada da função de Kubelka-Munk multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido ($h\nu$) em função da energia para o PPI/TiO₂ 1/0,01



APÊNDICE C – Raiz quadrada da função de Kubelka-Munk multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido ($h\nu$) em função da energia para o PPI/TiO₂ 1/0,1



APÊNDICE D – Raiz quadrada da função de Kubelka-Munk multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido ($h\nu$) em função da energia para o PPI/TiO₂ 1/0,5



APÊNDICE E – Raiz quadrada da função de Kubelka-Munk multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido ($h\nu$) em função da energia para o PPI/TiO₂ 1/1

