

<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2018>

Estudo da aplicação de compósitos de óxidos inorgânicos e polímeros condutores em processos fotocatalíticos

Study of the application of composites of inorganic oxides and conducting polymers in photocatalytic processes

Joel Miguel Nunes de Souza

Junior

jmsjr@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná.

Michele Di Domenico

micheled@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná.

RESUMO

Os compósitos formados a partir de materiais semicondutores e polímeros condutores têm se destacado como uma nova classe de materiais, com propriedades superiores àquelas de seus precursores puros. Como exemplo deste tipo de compósito, pode-se citar o Polipirrol/TiO₂, o qual apresenta, segundo estudos da literatura, melhores características e é mais eficiente na degradação de compostos orgânicos, em comparação ao TiO₂ puro. Com isso, o objetivo deste estudo foi realizar a síntese e aplicação de compósitos híbridos de polipirrol e TiO₂ (PPI/TiO₂) em processos fotocatalíticos. Os sólidos foram sintetizados por meio do método de polimerização química *in situ*, em solução ácida, temperatura de 20°C, e duração de 4 h. Diferentes compósitos foram preparados, variando-se as razões molares de PPI/TiO₂ e a velocidade de agitação. A eficiência dos compósitos foi avaliada em testes de atividade fotocatalítica (adsorção seguida de fotocatalise) utilizando uma solução aquosa do corante azul de metileno (10 ppm). Uma lâmpada ultravioleta de 20 W foi usada como fonte de radiação. De acordo com os resultados encontrados, os compósitos híbridos formados conseguiram atingir uma boa porcentagem de remoção do corante (aproximadamente 90% de degradação), com uma quantidade menor de TiO₂ em sua composição.

PALAVRAS-CHAVE: Dióxido de Titânio. Polipirrol. Nanocompósito. Fotocatálise.

ABSTRACT

Composites of semiconducting materials and conducting polymers has been highlighted as a new type of materials, with better properties than their neat precursors. For example of this type of composite, it can mention Polypyrrole / TiO₂, which has, according to literature studies, better characteristics and is more efficient in the degradation of the organic compound compared to pure TiO₂. With this, the objective was to realize a synthesis and application of polypyrrole and TiO₂ hybrid composites (PPI/TiO₂) in photocatalytic processes. The solids were synthesized by the *in situ* chemical polymerization method, in acid solution, at a temperature of 20 ° C, and duration of 4 h. Different composites were prepared by varying the molar ratios of PPI / TiO₂ and the stirring speed. The efficiency of the composites was evaluated in tests of photocatalytic activity (adsorption followed by photocatalysis) using an aqueous solution of the methylene blue dye (10 ppm). A 20 W ultraviolet lamp was used as the radiation source. According to the results, the hybrid composites formed achieved a good percentage of dye removal (approximately 90% degradation), with a lower amount of TiO₂ in its composition.

KEYWORDS: Titanium Dioxide. Polypyrrole. Nanocomposite. Photocatalysis.

Recebido: 31 ago. 2018.

Aprovado: 04 out.2018.

Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.





INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea sofreu rápida expansão nas últimas décadas, especialmente no que diz respeito à remediação ambiental e à produção de energia. Dentre os campos investigados, tem-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 e a produção de energia por células fotovoltaicas e por fotoluminescência (SANDHYA & SUGUNAN, 2014).

O processo da fotocatalise heterogênea se caracteriza fundamentalmente 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, os quais devem possuir elevada fotoatividade, serem capazes de utilizar a luz visível e/ou luz UV, serem biológica e quimicamente inertes, serem fotoestáveis e possuírem baixo custo (NASCIMENTO, 2013). Os semicondutores inorgânicos mais utilizados incluem o dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), óxido de cádmio (CdO), seleneto de cádmio (CdSe), entre outros (AMORIM, 2017; RIAZ et al., 2015).

O semicondutor mais estudado é o TiO_2 devido suas propriedades específicas como não toxicidade, excelente resposta fotoelétrica, baixo custo e alta estabilidade química e térmica. No entanto, o TiO_2 apresenta um *band gap* amplo ($E_g = 3,2 \text{ eV}$), o que limita o uso da radiação solar como matriz energética. A radiação UV é ainda a mais utilizada, contudo, esta faixa do espectro corresponde a apenas 3-4% da luz solar (DENG et al., 2011). Muito trabalho tem sido feito para melhorar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 sob luz visível. Isso pode ser feito pela dopagem do semicondutor com metais e não-metais, por meio da sensitização da superfície por corantes, ou utilizando compósitos com outros semicondutores (GAO et al., 2015; HE et al., 2014). Recentemente, polímeros condutores têm surgido como materiais estáveis capazes de modificar as nanopartículas de TiO_2 devido às suas propriedades físicas notáveis e propriedades elétricas.

Os Polímeros Condutores Intrínsecos (PCIs) como a polianilina (PAni), o poliacetileno (PAC), o polipirrol (PPi) e o politiofeno (PTh) têm encontrado boa aplicação como dopantes com capacidade de adsorver maior quantidade de poluentes, absorver mais luz, além de retirar os elétrons da banda de condução do semicondutor impedindo a recombinação e aumentando a atividade fotocatalítica (ANIRUDHAN & REJEENA, 2015; MORO et al., 2012; SANGARESWARI & SUNDARAM, 2015). O PPi é um dos PCIs mais promissores devido a sua condutividade elétrica única, excelente estabilidade química 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).

Os nanocompósitos de PPi/ TiO_2 podem ser sintetizados por diferentes métodos, contudo, àqueles que envolvem a síntese química do compósito são os mais utilizados. Como exemplo, pode-se citar os métodos de polimerização *in situ* e "Imprinting Molecular" (MIP), os quais são muito efetivos, pois podem

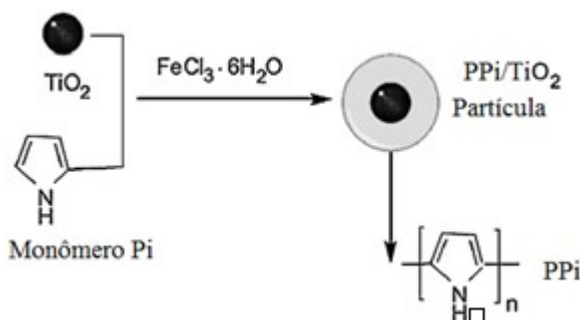
reduzir a taxa de recombinação e o *band gap* simultaneamente (DENG et al., 2012; GAO et al., 2016; HE et al. 2014). A polimerização *in situ* apresenta algumas vantagens devido à sua simplicidade, boa reprodutibilidade e fácil escalonamento.

Diferentes grupos de pesquisa 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 (GAO et al., 2016; LI et al., 2013; SANGARESWARI & SUNDARAM, 2015; WANG et al., 2008). Logo, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo sobre a síntese, caracterização e aplicação de compósitos híbridos de PPI/TiO₂ em processos fotocatalíticos; mais especificamente, na fotodegradação de um corante orgânico presente em solução aquosa.

MÉTODOS

Em linhas gerais, a polimerização *in situ* é realizada por duas rotas diferentes, e a rota que escolhida para o presente estudo está ilustrada na Figura 1. Nesta rota, o TiO₂ e o ácido são dispersos em uma solução aquosa, seguida pela adição do Pirrol, e, por fim, do agente oxidante, dando início a polimerização (GAO et al., 2016; Li et al., 2013; WANG et al., 2008).

Figura 1 - Rota de Síntese do PPI/TiO₂.



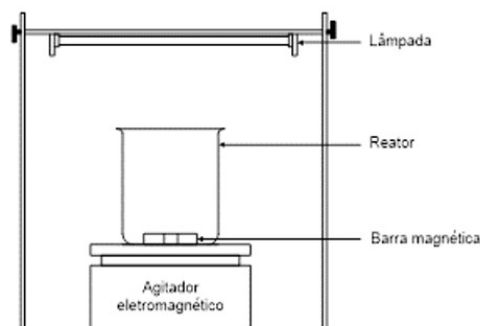
Fonte: Adaptado de Gao et al. (2016).

Neste trabalho, a síntese do compósito foi realizada sequencialmente, da seguinte forma: (1) o TiO₂ 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; (2) a solução foi agitada utilizando o homogeneizador Ultra Turrax (Modelo D500 da Dragon Lab, velocidade até 25.000 rpm), durante 15 min; (3) adicionou-se o monômero Pi, seguido de 5 ml do oxidante cloreto férrico (FeCl₃), gota a gota. A reação de polimerização se estendeu por um período de 4 h, com uma temperatura constante de 20°C. Depois de polimerizado, o compósito passou por um processo de filtração, com auxílio de uma bomba à vácuo, foi seco em uma estufa a 60°C por 24 h e pesado em uma balança analítica de precisão.

Foram preparados sólidos com diferentes razões molares de PPI/TiO₂ (1:2,5, 1:1, 2,5:1), e, para testar sua eficiência fotocatalítica, estes foram submetidos a experimentos de degradação do corante azul de metileno (C₁₆H₁₈ClN₃S, de massa molar 319,85 g/mol). Primeiramente, 0,5 g do sólido sintetizado foram misturados à solução sintética de corante (numa concentração de 10 ppm) e deixados por 30 min no escuro sob agitação mecânica fraca, para ocorrer a

adsorção. Logo após este processo, a mistura que ficou no escuro, foi submetida a irradiação de luz ultravioleta por uma lâmpada de 20 W, por um período de 90 min. Um esquema representativo do aparato experimental utilizado para a fotocatalise é mostrado na Figura 2 e uma foto do mesmo na Figura 3. Por último, a mistura foi centrifugada por 30 min para a separação do sólido em suspensão, e, em seguida, o corante que sofreu exposição à lâmpada foi analisado no espectrofotômetro UV-VIS-THERMOSPECTRONIC. A concentração do corante foi determinada por uma curva de calibração (absorbância versus concentração) previamente feita com diferentes diluições do corante. Os dados da curva foram ajustados à uma reta, obtendo um coeficiente de correlação R^2 de 0,9925.

Figura 2 - Esquema do aparato experimental.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 3 - Esquema real do aparato experimental.



Fonte: Autoria Própria.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

No Quadro 1 são apresentados os resultados dos experimentos de fotocatalise, expressos em porcentagem de remoção do corante azul de metileno (AM). Primeiramente, foram realizados os testes com o polipirrol (PPI) preparado em solução aquosa e em solução ácida. O PPI sintetizado em ácido apresentou uma degradação aproximadamente cinco vezes maior do que àquele preparado em água destilada, o que mostra que o ácido presente na preparação interfere nas características fotoativas. Foi analisado também a contribuição da luz UV sozinha na degradação do corante, resultando numa degradação de 8,23%. Esta



degradação é baixa em comparação ao PPI preparado em ácido, o que indica uma propriedade fotocatalítica relacionada ao polímero formado.

Quadro 1 - Resultados obtidos nos testes de fotocatalise.

Material utilizado	Remoção (%)
AM + PPI(H ₂ O)	5,88
AM + PPI(ÁCIDO)	26,7
AM (PURO) + LUZ UV	8,23
AM + TiO ₂	88,84
AM + PPI/TiO ₂ (S/TURRAX) 1:2,5	89,32
AM + PPI/TiO ₂ 1:2,5 (C/TURRAX)	88,82
AM + PPI/TiO ₂ 1:1 (C/TURRAX)	56,85
AM + PPI/TiO ₂ 2,5:1 (C/TURRAX)	55,51

Fonte: Autoria própria (2018).

Na sequência, realizou-se o experimento de fotocatalise com o TiO₂ puro. O semiconductor sozinho foi capaz de degradar 88,84% do corante presente em solução. Após, foram testados os compósitos híbridos de PPI/TiO₂ sintetizados em diferentes razões molares e diferentes níveis de agitação. Pode-se observar, que a utilização do dispersor Ultra Turrax não teve grande influência na degradação do corante. Ademais, os compostos híbridos demonstraram propriedades fotocatalíticas e o compósito que obteve a maior eficiência foi o PPI/TiO₂ = 1:2,5, com maior quantidade de TiO₂ em sua composição (em comparação aos outros nanocompósitos). Uma observação importante é que, apesar da degradação não apresentar um valor maior do que com o TiO₂ puro, necessitou-se de uma quantidade muito menor de TiO₂ para se obter a mesma degradação: uma vez que utilizou-se exatamente a mesma quantidade de cada sólido, 0,5 g, nos testes de fotocatalise.

Por fim, pode-se observar que, os compósitos que possuem uma menor quantidade de TiO₂ em sua formulação, apresentaram uma menor porcentagem de degradação. No entanto, foi possível ainda remover 56,85% e 55,51%, utilizando os compósitos contendo razões molares de PPI/TiO₂ de 1:1 e 2,5:1. Neste sentido, o aumento da quantidade de polipirrol no compósito não afetou de forma significativa na degradação do corante. É importante lembrar que, utilizando o PPI puro, foi possível remover apenas 26,7% do corante azul de metileno presente em solução aquosa.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se observar que o catalisador foi preparado com sucesso, de maneira simples e eficaz pelo método de polimerização in situ. Além disso, os nanocompósitos híbridos de TiO₂ e Polipirrol se mostraram promissores e eficientes na degradação de corante em solução aquosa. Para estudos futuros, faz-se necessário outras análises relacionadas a caracterização do sólido preparado, análises de adsorção e cinética de remoção de cor, além da viabilidade econômica.



REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J. DO R. **Síntese sonoquímica de novos nanohíbridos de óxido de vanádio/polímero condutor**. 2014. 106f Dissertação Mestrado em Química. Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2013.

AMORIM, S.M. **Desenvolvimento de tintas fotocatalíticas com estabilidade aumentada utilizando microesferas de dióxido de titânio**. Tese de 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.**". v. 2015, 2015.

BRUSAMARELLO, C.Z. **Monitoramento de Processos de Polimerização em Meio Disperso**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2014. 155 f.

DEIVANAYAKI, S.; PONNUSWAMY, V.; MARIAPPAN, R.; JAYAMURUGAN, P. "**Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composites by chemical oxidative method.**" Optik, v. 124, n. 12, 2013, p. 1089–1091.

DENG, F.; LI, Y.; LUO, X.; YANG, L.; TU, X. "**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, 2012, p. 183–189.

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

HE, M. Q.; BAO, L. L.; SUN, K. Y.; 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, 2014, p. 850–861.



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

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, 2012, p.1560-1565.

NASCIMENTO, U. M. **Preparação, Caracterização e Testes Catalíticos de um Fotocatalisador Magnético (Fe₃O₄/TiO₂) na Degradação de um Poluente-Modelo: Acid Blue 9.** Tese de Doutorado em Química Analítica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013, p. 1-118.

PIEWNUAN, C.; WOOTHIKANOKKHAN, J.; NGAOTRAKANWIWAT, P.; MEEYOO, V.; CHIARAKORN, S. "**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, 2014, p. 105-117.

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, 2015 , p. 75-90.

SANDHYA, K. P.; SUGUNAN, S. **Synthesis, Characterization and Applications of Hybrid Nanocomposites of TiO₂ With Conducting Polymers.** Tese de Doutorado em Química, Cochin University of Science and Technology, 2014, p. 1-302.

SANGARESWARI, M.; MEENAKSHI SUNDARAM, 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, 2017, p. 1781-1790.

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

WANG, D.; WANG, Y.; LI, X.; et al. "**Sunlight photocatalytic activity of polypyrrole-TiO₂ nanocomposites prepared by "in situ" method.**" Catalysis Communications, v. 9, n. 6, 2008, p. 1162-1166.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao grupo de pesquisa PROQB – Desenvolvimento de processos químicos e biotecnológicos, pelo auxílio durante a realização da pesquisa.