

## Estudo da Cinética de Polimerização Oxidativa do Pirrol

### Kinetic Study of the Pyrrole Oxidative Polymerization

**Gabriel Steffen**

[gabrielsteffen@alunos.utfpr.edu.br](mailto:gabrielsteffen@alunos.utfpr.edu.br)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil.

**Michele Di Domenico**

[micheled@utfpr.edu.br](mailto:micheled@utfpr.edu.br)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil.

#### RESUMO

A síntese de compósitos híbridos, formados por semicondutores e polímeros condutores, vem se destacando como uma nova classe de materiais. O polipirrol (PPI) é um dos polímeros condutores mais estudados devido a sua condutividade elétrica única, estabilidade, biocompatibilidade, alta absorção na parte visível do espectro e síntese direta. De acordo com a literatura, a síntese de nanocompósitos de PPI/TiO<sub>2</sub> apresenta resultados promissores como uma melhor atividade fotocatalítica e maior capacidade de adsorção, em relação ao semicondutor TiO<sub>2</sub> puro. Avaliou-se neste estudo, primeiramente, os parâmetros cinéticos da reação de polimerização oxidativa do pirrol aplicando os métodos integral e diferencial. O efeito de dos parâmetros de operação (temperatura, tempo de reação e velocidade de rotação) na conversão em polímero formado foi avaliado. Em relação aos dados cinéticos, bons ajustes foram verificados para ordens de reação de 2 para o oxidante FeCl<sub>3</sub> e 1 para o polipirrol (com valores de R<sup>2</sup> > 0,8). Na sequência, distintos nanocompósitos híbridos foram preparados pelo método de polimerização química *in situ* na temperatura de 20 °C e diferentes razões molares de PPI/TiO<sub>2</sub>. O método se mostrou efetivo na preparação dos compósitos, os quais apresentaram a coloração escura característica do polímero polipirrol. Por fim, de acordo com as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a morfologia das partículas se apresenta no formato de pequenas esferas, aglomeradas na forma de uma flor.

**PALAVRAS-CHAVE:** Dióxido de Titânio. Polipirrol. Nanocompósitos.

#### ABSTRACT

The synthesis of hybrid composites, formed by semiconductors and conducting polymers, has been highlighted as a new class of materials. The polypyrrole (PPy) is one of the most studied conducting polymers due its unique electrical conductivity, stability, biocompatibility, high absorption in the visible spectrum part and direct synthesis. According to the literature, the synthesis of PPy/TiO<sub>2</sub> nanocomposites presents promising results, as a greater photocatalytic activity and better adsorption capacity, in comparison to the neat TiO<sub>2</sub> semiconductor. In this study there were evaluated, firstly, the kinetic parameters of the pyrrole oxidative polymerization reaction by applying the integral and differential methods. The effect of operating parameters (temperature, reaction time and rotation velocity) in the conversion of the formed polymer was evaluated. With respect to the kinetic data, good fittings were verified to reaction orders of 2 for the oxidant FeCl<sub>3</sub> and 1 for the polypyrrole (with values of R<sup>2</sup> > 0.8). In sequence, diverse hybrid nanocomposites were prepared by the *in situ* chemical polymerization method in the temperature of 20 °C and different molar PPy/TiO<sub>2</sub> ratios. The method was effective in the composites synthesis, which presented the characteristic dark color of the polypyrrole polymer. Finally, according to the Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis, the particles morphology is presented in the form of small spheres, agglomerated in a flower shape.

**KEYWORDS:** Titanium Dioxide. Polypyrrole. Nanocomposites.

**Recebido:** 30 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 síntese dos polímeros sintéticos se desenvolveu no início do século 20, sob forma empírica, e, somente após a Segunda Guerra Mundial, é que eles começaram a ser mais estudados. Por volta dos anos 50, surgiu a ideia de associar propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros, surgindo assim os denominados “polímeros condutores extrínsecos”. Mais tarde, outra classe importante de polímeros surgiu, os denominados “polímeros condutores intrínsecos”, ou PCIs, nos quais a condução elétrica ocorre sem a necessidade de incorporar uma carga condutora (FAEZ et al., 2000). O polímero estudado neste trabalho, o polipirrol (PPI), faz parte desta última classe.

O PPI é um dos PCIs mais promissores devido à sua condutividade elétrica única, excelente estabilidade química e térmica, biocompatibilidade, alto coeficiente de absorção na parte visível do espectro e síntese direta pelos métodos de oxidação química e eletroquímica (BRUSAMARELLO, 2014). O PPI é um eficiente doador de cargas e um ótimo transportador de lacunas sob excitação de luz visível (DENG et al., 2012).

O semicondutor  $\text{TiO}_2$  é o mais estudado devido suas propriedades específicas como não toxicidade, excelente resposta fotoelétrica, baixo custo e alta estabilidade química e térmica (DENG et al., 2012). Recentemente, polímeros condutores têm surgido como materiais estáveis capazes de modificar as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  devido às suas propriedades físicas notáveis e propriedades elétricas. O uso destes compósitos híbridos de óxidos inorgânicos e polímeros condutores no processo fotocatalítico vem se mostrando como uma boa alternativa para contornar desvantagens que os semicondutores sozinhos apresentariam. Entre elas, a baixa resposta à luz visível, alta taxa de recominação do par elétron-lacuna, lixiviação e decomposição térmica (SOUZA, 2018).

Logo, o objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de polimerização do pirrol e subsequente síntese de um compósito híbrido de polipirrol/ $\text{TiO}_2$ , via oxidação química *in situ* para aplicações em processos fotocatalíticos.

## METODOLOGIA

A polimerização realizada neste estudo foi dividida em duas etapas, onde, na primeira etapa (A) foi realizada somente a polimerização oxidativa do pirrol (Pi), e, na segunda etapa (B), foi realizada a síntese do compósito de PPI/ $\text{TiO}_2$ . Inicialmente, o Pi adquirido comercialmente foi destilado a vácuo e armazenado em frasco âmbar sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  e na ausência de luz, sob refrigeração. O pirrol é facilmente oxidado na presença de luz, o que justifica este procedimento inicial (TARIFA, 2016; BERTAN, 2018).

**Etapa A:** Segundo Faez et al. (2000), a síntese dos polímeros condutores pode ser realizada por meio de três métodos de polimerização: química, eletroquímica e fotoeletroquímica. A polimerização oxidativa é, ainda, muito utilizada por ser um processo rápido que não necessita de equipamentos especiais (KAUSAITE-MINKSTIMIENE *et al.*, 2015). Em nosso grupo de estudo o método utilizado foi a polimerização oxidativa (BERTAN, 2018).

As reações de polimerização foram realizadas num reator batelada em escala de bancada, fabricado de vidro borossilicato, encamisado, de volume igual a 0,5 L.

Para o controle da temperatura foi montado um sistema de resfriamento utilizando uma cuba com água e gelo que recirculava, com auxílio de uma bomba de aquário, o fluido refrigerante para atingir as temperaturas desejadas de 5° C e 20°C. A agitação foi feita com o uso de uma barra magnética. As condições experimentais utilizadas se encontram no Quadro 1. O aparato foi montado dentro da capela de exaustão do laboratório. Uma bomba de vácuo foi usada para filtrar o sólido final (BERTAN, 2018).

Primeiro, foram realizados testes para avaliar a conversão total de Pi em PPI, e também avaliando o tempo, a rotação e o volume de reação, com o objetivo de se obter uma condição mais favorável para o cálculo de parâmetros. Por fim, foram feitos os experimentos para avaliar o efeito da temperatura na cinética da reação. Para os cálculos da cinética de reação foram utilizados três métodos: método diferencial, método integral e regressão não linear (BERTAN, 2018). A conversão de Pi em PPI foi determinada experimentalmente via análise gravimétrica das amostras. A conversão (X) foi calculada por meio da Equação 1 (BRUSAMARELLO et al., 2013; BRUSAMARELLO, 2014).

Quadro 1 – Condições experimentais utilizadas na etapa A

Parâmetros	Condições
TEMPERATURA	5 e 20 (°C)
TEMPO DE REAÇÃO	20, 120, 180 (min)
RAZÃO MOLAR (Pi:FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O)	1:1,2 – 1:2,3 – 1:23,4
AGITAÇÃO	150, 200, 300 (rpm)

Fonte: Bertan (2018).

$$X = \left[ \frac{PP_{\text{massa}}}{\frac{PP_{\text{massa}} \cdot Pi_{\text{add}}}{MT_{\text{reator}}} \left( 1 + 0,33 \cdot \left( \frac{M_{\text{Cl}}}{M_{\text{Pi}}} \right) \right)} \right] \quad (1)$$

Onde X é a conversão gravimétrica; PP<sub>massa</sub> é a massa de PPI retida no filtro (g); PP<sub>massa</sub> é a massa de PPI removida do meio reacional (g); Pi<sub>add</sub> é a massa de Pi adicionada inicialmente no reator (g); M<sub>Cl</sub> e M<sub>Pi</sub> são, respectivamente, a massa molar do cloro e do pirrol (g/mol); MT<sub>reat</sub> é a massa total no reator (g). O número 0,33 é um fator no qual para cada molécula de (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N) existem 0,33 mols de Cl (OMASTOVÁ, 2013).

**Etapa B:** Em linhas gerais, a polimerização *in situ* do compósito pode ser realizada por duas rotas diferentes. A rota utilizada na reação foi àquela na qual o TiO<sub>2</sub> e um ácido são inicialmente dispersos em uma solução aquosa, seguido da adição do monômero Pi, e, por fim, do agente oxidante, dando início à polimerização (GAO *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2008). Os testes foram realizados de acordo com a sequência disposta a seguir.

Primeiramente, em um béquer, adicionou-se 100 ml de uma solução 1,5M de HCl. Posteriormente, pesou-se uma dada quantidade TiO<sub>2</sub> (0,32-2 g) e adicionou-se ao béquer. A solução de ácido e TiO<sub>2</sub> ficou em agitação mecânica constante durante 4 h. Aferiu-se então 0,649 ml de Pi destilado, em uma pipeta, e adicionou-se à solução. Para iniciar a polimerização foi adicionado gota-a-gota uma solução de 3,2 g FeCl<sub>3</sub> dissolvido 5 ml de ácido. Durante a reação de polimerização utilizou-se um agitador magnético. Após 4 h de reação, em temperatura constante de 20 °C, a solução foi filtrada com o auxílio de uma bomba a vácuo, lavada com HCl e

água destilada, secada a 40 °C em estufa por 24 h, e, por fim, pesada e armazenada para posterior uso. As condições experimentais utilizadas no preparo dos compósitos estão descritas no Quadro 2.

Algumas das amostras preparadas tiveram uma etapa extra de agitação mecânica vigorosa por 15 min, para melhor dispersão do TiO<sub>2</sub> em solução. Para tanto, utilizou-se o homogeneizador Ultra Turrax (Modelo D500 da Dragon Lab) com velocidade máxima de 25.000 rpm. Para efetuar a comparação com os compósitos, o PPI foi preparado em solução aquosa e em solução ácida de HCl.

Quadro 2 – Condições experimentais utilizadas na polimerização do compósito PPI/TiO<sub>2</sub>

Parâmetros	Condições
TEMPERATURA	20 (°C)
TEMPO DE REAÇÃO	240 (min)
RAZÃO MOLAR (Pi:FeCl <sub>3</sub> )	1:2,3
RAZÃO MOLAR (Pi:TiO <sub>2</sub> )	1:1 ; 1:2,5 ; 2,5:1
ÁCIDO CLORÍDRICO (1,5M HCl)	105 ml

Fonte: Autoria própria (2018).

Para análise da microestrutura dos sólidos, as amostras de Pi em água, Pi em ácido e PPI/TiO<sub>2</sub> (com e sem a agitação do Ultra Turrax), foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na Central de Análises da UTFPR Câmpus Pato Branco. Para tanto, utilizou-se o microscópio da marca Hitachi, modelo TM3030. Foi utilizada uma fita de carbono dupla face a qual foi colada em cima da superfície metálica (*stub*), sendo a amostra sobreposta à fita. Recobriu-se a amostra com uma fita de cobre, para melhorar a condutividade.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com relação à etapa A deste trabalho, foi possível verificar que com o aumento do tempo de reação aumentou-se a conversão da reação de polimerização, variando de 0,46 até 0,94 (em 180 min). Em relação à temperatura, a de 20°C promoveu a maior conversão, de 0,76, em relação a de 5°C, de 0,62. Variando-se a velocidade de rotação, verificou-se que para uma rotação maior, a conversão foi menor, variando de 0,82, em 200 rpm, para 0,76, em 300 rpm. Este fato ocorreu provavelmente devido à formação de vórtice. Por fim, foram encontradas as constantes cinéticas para a reação de polimerização do pirrol. Neste caso, a ordem de reação para o oxidante FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O foi aproximadamente duas vezes maior do que a ordem de reação para o pirrol, comprovando a proporção estequiométrica de Fe/Pi = 2:1, dada pela reação global Equação 2 (ARMES, 1987). Todos os dados cinéticos resultaram de ajustes com coeficientes de correlação R<sup>2</sup> sempre superiores a 0,8.

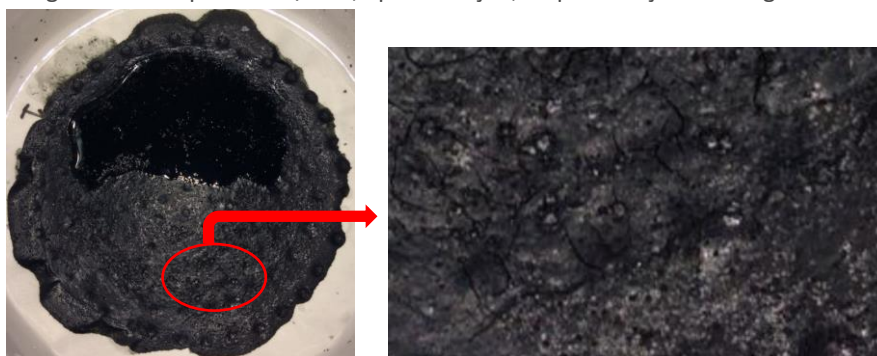


A partir dos dados para a etapa B deste trabalho, foi possível calcular os valores de conversão gravimétrica para a síntese do PPI em água (até 68%) e em ácido (até 48%). Logo, verificou-se que a solução reacional afeta de forma substancial a conversão final do polímero formado. Já, para os compósitos preparados de PPI/TiO<sub>2</sub>, não foi possível realizar o cálculo de conversão de forma

acurada. Um dos motivos pode ter sido a passagem das nanopartículas do compósito pelo filtro quantitativo utilizado.

Imagens de um dos compósitos preparados são mostradas na Figura 1, abaixo, logo após a sua filtração. É possível visualizar a formação de pequenos aglomerados de partículas. Ainda, nota-se que o compósito apresentou uma coloração escura característica do polímero PPI, conforme descrito na literatura (BREZOI, 2010).

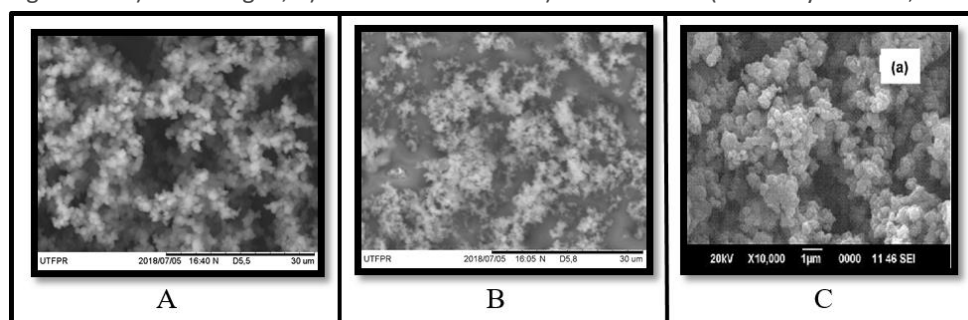
Figura 1 – Compósito PPI/TiO<sub>2</sub>, após filtração, e aproximação da imagem



Fonte: Autoria própria (2018).

Para verificar se ocorreu a interação entre os componentes Pi e TiO<sub>2</sub>, alguns compósitos (além dos polímeros puros) foram submetidos à análise de MEV (Figura 2). É possível visualizar que, nas amostras de Pi em ácido e Pi em água, a superfície do polímero apresenta uma morfologia em formato de pequenas circunferências, como flores, conforme mostrado na literatura (SANGARESWARI *et al.* 2017). Com relação às imagens dos compósitos, é possível apenas identificar aglomerados de partículas. Porém, uma vez que não foi observada a separação entre fases (ou compostos) de acordo com a Figura 1, acredita-se que as nanopartículas híbridas tenham sido formadas com sucesso.

Figura 2 – A) PPI em água, B) PPI em ácido HCl e C) PPI em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Deivanayaki *et al.*, 2013)



Fonte: Central de Análises da UTFPR Câmpus Pato Branco (2018).

## CONCLUSÃO

O polipirrol foi sintetizado com sucesso pelo método de polimerização oxidativa, e, os dados cinéticos encontrados (etapa A) estão de acordo com àqueles apresentados na literatura. Os nanocompósitos de PPI/TiO<sub>2</sub> também foram efetivamente preparados pelo método químico de polimerização oxidativa *in situ*, e, caracterizados até o momento pela análise de MEV. Pela literatura, o



fotocatalisador PPI/TiO<sub>2</sub> é estável e eficiente, apresentando grande potencial para aplicações fotocatalíticas. Logo, pretende-se continuar o trabalho realizando as demais análises de caracterização, e, testando estes sólidos em processos fotocatalíticos.

## REFERÊNCIAS

ARMES, S. P. Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron(III) chloride in aqueous solution. **Synthetic Metals**, v. 20, p. 365-371, mar. 1987.

BERTAN, A. S. **Cinética da polimerização química do pirrol em água utilizando 1-bromododecano como co-dopante**. 2018. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2018.

BREZOI, D. V. Polypyrrole films prepared by chemical oxidation of pyrrole in aqueous FeCl<sub>3</sub> solution. **Journal of Science an Arts**, v. 12, n. 1, p. 53-58, jan. 2010.

BRUSAMARELLO, C.; SANTOS, L.; AMARAL, M.; BARRA, G.; FORTUNY, M.; SANTOS, A.; ARAUJO, P.; SAYER, C. Monitoring Pyrrol Polymerization Using On-Line Conductivity Measurements and Neural Networks. **Macromolecular Symposia**, v. 333, p. 113-121, 2013.

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

DEIVANAYAKI, S.; PONNUSWAMY, V.; MARIAPPAN, R.; JAYAMURUGAN, P. Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> composites by chemical oxidative method. **Optik**, v. 124, n. 12, p. 1089–1091, 2013.

DENG, F.; LI, Y.; LUO, X.; YANG, L.; TU, X. Preparation of conductive polypyrrole/TiO<sub>2</sub> 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.

FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M.; PAOLI, M. A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiação Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v.10, n.3, p.130-137, 2000.

GAO, F.; HOU, X.; WANG, A.; CHU, G.; WU, W.; CHEN, J.; ZOU, H. Preparation of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic performance. **Particuology**, v. 26, p. 73–78, 2016.



LI, X.; SUN, J.; HE, G.; JIANG, G.; TAN, Y.; XUE, B. Macroporous polypyrrole-TiO<sub>2</sub> composites with improved photoactivity and electrochemical sensitivity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 411, p. 34–40, 2013.

KAUSAITE-MINKSTIMIENE, A.; MAZEIKO, V.; REMANAVICIENE, A.; RAMANAVICIUS, A. Evaluation of chemical synthesis of polypyrrole particles. **Elsevier**, Lithuania, v. 483, p. 224-231, 2015.

OMASTOVÁ, M.; TRCHOVÁ, M.; KORÁVOVÁ, J.; STJSKAL, J. Synthesis and Structural Study of Polypyrroles Prepared in the Presence of Surfactants. **Synthetic Metals**, Czech Republic, v. 138, p. 447-455, jul. 2013.

TARIFA, L. **Síntese química do polipirrol utilizando 1-bromododecano**. Francisco Beltrão, PR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016. 14 p.

SANGARESWARI, M.; MEENAKSHI SUNDARAM, M. Development of efficiency improved polymer-modified TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic degradation of an organic dye from wastewater environment. **Applied Water Science**, v. 7, n. 4, p. 1781–1790, 2017.

SOUZA JUNIOR, J. M. N.; STEFFEN, G.; AMORIM, S. M.; BRUSAMARELLO, C. Z.; DOMENICO, M. **Estudo da síntese, caracterização e aplicação de nanocompósitos de polipirrol/TiO<sub>2</sub> em processos fotocatalíticos**. In: 6° CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS DE TECNOLOGIAS PARA MEIO AMBIENTE, 2018, Bento Gonçalves. Anais... Bento Gonçalves: UCS, 2018.

WANG, D.; WANG, Y.; LI, X.; LUO, Q.; AN, J.; YUE, J. Sunlight photocatalytic activity of polypyrrole-TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by in situ method. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, p. 1162–1166, 2008.

### AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) Câmpus Francisco Beltrão e ao grupo de pesquisa PROQB – Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos.