

Síntese, caracterização e aplicação de compósitos de polipirrol/TiO₂ em processos fotocatalíticos

Synthesis, characterization and application of polypyrrol/TiO₂ composites in photocatalytic processes

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 compostos menos nocivos ao meio ambiente. Algumas características dos sólidos utilizados atualmente na fotocatalise limitam suas aplicações, e vêm dificultando o escalonamento do processo. Nesse contexto, novos compósitos híbridos de polímeros condutores e óxidos inorgânicos, como o polipirrol e o dióxido de titânio vêm sendo estudados. Neste trabalho, foram sintetizados sólidos híbridos destes componentes, pela síntese química de polimerização “*in situ*”, em diferentes razões molares de TiO₂ e diferentes tipos de dispersão das partículas durante a síntese. Os nanocompósitos foram caracterizados pelas análises de TGA, MEV e UV-vis DRS. Para testar a capacidade de remover o corante azul de metileno por fotocatalise, foram feitos 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 foram termicamente mais estáveis que o polipirrol puro, e também mais eficientes na remoção do corante presente em solução aquosa, indicando que ocorreu uma sinergia e não apenas uma mistura física de seus precursores puros.

PALAVRAS-CHAVE: Nanocompósitos. Semicondutores. Polímeros. Catalisadores.

ABSTRACT

In recent decades, new technologies of waste treatment have been developed, and the heterogeneous photocatalysis stands out for transforming the vast majority of contaminants into less environmentally harmful compounds. Some characteristics of the solids currently used in photocatalysis limit their applications, and have been making it difficult the scaling up of the process. In this context, novel hybrid composites of conducting polymers and inorganic oxides, such as polypyrrole and titanium dioxide have been studied. In this work, hybrid solids of these components were synthesized by the chemical synthesis of “*in situ*” polymerization, in different molar ratios of TiO₂ and different dispersion types of particles during synthesis. The nanocomposites were characterized by TGA, SEM and UV-vis DRS analyzes. To test the ability of removing the methylene blue dye by photocatalysis, testes with 30 min of dark adsorption were performed, followed by 90 min of irradiation with a 20 W UV lamp. The results showed that the prepared nanocomposites were more thermally stable than pure polypyrrol, and also, more efficient in removing the dye present in aqueous solution, indicating that a synergy occurred and not just a physical mixture of their pure precursors.

KEYWORDS: Nanocomposites. Semiconductors. Polymers. Catalysts.

Joel Miguel Nunes de Souza Junior

jmsjr@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná.

Gabriel Steffen

Gabrielsteffen01@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná.

Suelen Maria de Amorim

Amorim_sm@yahoo.com.br

Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

Ana Paula Romio

anaromio@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná.

Claiton Zanini Brusamarello

claitonz@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná.

Michele Di Domenico

micheled@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná.

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

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

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



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 (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SANDHYA; SUGUNAN; S., 2014).

No entanto, os fotocatalisadores atualmente utilizados apresentam algumas limitações como, baixa resposta à luz visível, alta taxa de recombinação do par elétron-lacuna, lixiviação, decomposição térmica e utilização majoritária da radiação UV como fonte energética. Estudos têm mostrado que esses problemas podem ser solucionados pela dopagem do semicondutor com polímeros condutores, como o polipirrol (ANIRUDHAN; REJEENA, 2015; SANGARESWARI; SUNDARAM, 2017).

Desta forma, os nanocompósitos híbridos de polipirrol (PPI) e TiO_2 se destacam e apresentam características superiores ao fotocatalisador mais utilizado, o TiO_2 puro. Esses compósitos demonstram uma maior capacidade de degradação de compostos orgânicos em soluções aquosas, maior eficiência e maior aproveitamento da luz visível, possibilitando a utilização do sol como fonte energética, e conseqüentemente, indicam um grande potencial de escalonamento e de aplicações em novas tecnologias, como em células fotovoltaicas (LI et al., 2013; SANGARESWARI; SUNDARAM, 2017).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a síntese, caracterização e aplicação de nanocompósitos híbridos de PPI/ TiO_2 em processos fotocatalíticos, mais especificamente no tratamento de uma solução aquosa contendo o corante azul de metileno.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, a síntese do nanocompósito foi realizada sequencialmente, da seguinte forma: (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; (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 pirrol (Pi), seguido de 5 mL do oxidante cloreto férrico (FeCl_3), 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/ TiO_2 (1/2,5, 1/1, 2,5/1, 1/0,5, 1/0,1 e 1/0,01).

Para a caracterização dos sólidos preparados, foram utilizadas três análises: microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de refletância difusa (UV-vis DRS). A análise de MEV 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

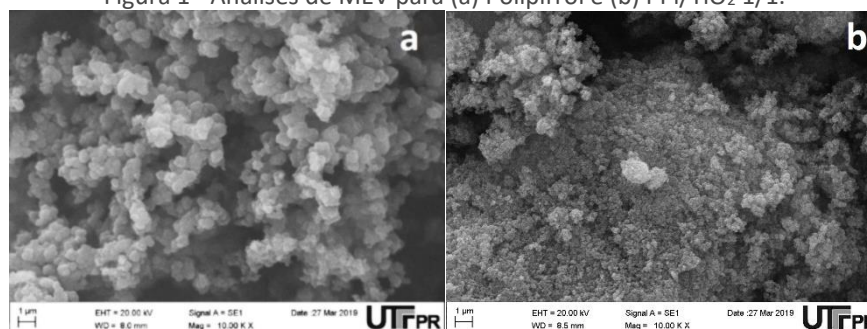
fita. Para o TGA foram feitos experimentos utilizando o analisador térmico da marca TA Instruments modelo SDT Q600 na Central de Análises, da UTFPR Campus Pato Branco. As amostras foram aquecidas a uma razão de 10 °C/min de 30°C a 800°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) num fluxo de 50 mL/min. Já para a análise refletância difusa (UV-vis DRS), os testes foram realizados 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.

Os fotocatalisadores preparados foram submetidos a experimentos de degradação do corante azul de metileno (C₁₆H₁₈ClN₃S, de massa molar 319,85 g/mol). Primeiramente, 0,5 g de sólido 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. 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.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas Figuras 1a e 1b são mostradas as análises de MEV para o polipirrol puro e para o compósito PPI/TiO₂ 1/1 com uma aproximação de 10.000x. Nota-se na Figura 1a a formação de estruturas características compostas de aglomerados esféricos, compatíveis com as obtidas por outros autores (Li et al., 2013). Já na Figura 1b, que corresponde ao compósito, tem-se uma imagem semelhante à descrita por Sangareswari e Sundaram (2015). Esse compósito apresenta uma superfície de morfologia arredondada em formato de esfera, depositada sobre a estrutura do polipirrol, comparada pelos autores a conformação de uma flor. Isso indica a formação do compósito desejado. Com esta análise, também foi possível medir o tamanho dos sólidos preparados e constatar que foram produzidos compósitos nanométricos.

Figura 1 - Análises de MEV para (a) Polipirrol e (b) PPI/TiO₂ 1/1.



Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com a resultados da análise de TGA presente na Tabela 1, 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. Contudo, o aumento da quantidade de PPI na amostra diminuiu sua estabilidade térmica, sendo a massa perdida durante o aquecimento de 26,01% para o compósito PPI/TiO₂ 1/0,5 e 38,89% para o sólido com razão molar 1/0,01. Em contrapartida, como o TiO₂ 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. Por fim, é interessante observar, que o PPI preparado neste trabalho se mostrou mais estável em comparação aos dados apresentados por Piewnuan et al. (2014) e Sangareswari e Sundaram (2015). Nesses estudos, em 800°C, o PPI já estava completamente degradado. Já o PPI preparado neste estudo, na mesma temperatura, ainda apresentou 51,97% de sua massa. Este resultado evidencia o potencial de utilização deste PPI, que é um polímero condutor, em processos realizados na presença de calor, como por exemplo, incorporação em componentes eletrônicos (FAEZ et al., 2000).

Tabela 1 – Porcentagem de massa perdida durante o aquecimento.

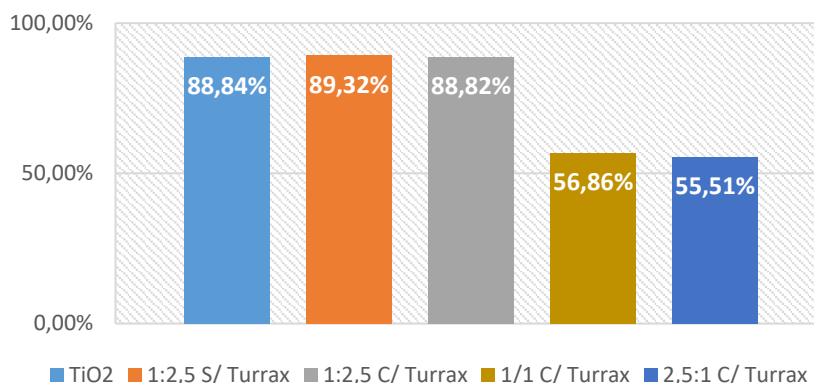
Amostra	Massa total perdida (%)
Polipirrol	48,03
PPI/TiO ₂ 1/0,01	38,89
PPI/TiO ₂ 1/0,5	26,01
TiO ₂	1,64

Fonte: Autoria própria (2019).

O bandgap é a energia necessária para excitar um elétron da banda de valência de um semiconductor para a banda de condução, gerando os radicais responsáveis pela fotocatalise. Para determinar a energia de bandgap dos sólidos utilizados (TiO₂, polipirrol e compósitos de PPI/TiO₂) realizou-se a análise de espectroscopia de refletância difusa UV-vis. Desta análise, obteve-se um valor de bandgap de 2,4 eV para os nanocompósitos preparados, valor inferior ao do TiO₂ (3,2 eV) que é o fotocatalisador mais empregado atualmente, o que indica uma necessidade menor de energia para realizar a formação destes radicais, e possibilita e viabiliza a aplicação em larga escala destes sólidos preparados.

Na Figura 2, são mostrados os resultados dos experimentos de fotocatalise para os compósitos preparados, expressos em porcentagem de remoção do corante azul de metileno. Primeiramente, realizou-se o experimento de fotocatalise com o TiO₂ puro. O semiconductor sozinho foi capaz de degradar 88,84% do corante presente em solução. Em seguida, foram testados os compósitos híbridos de PPI/TiO₂ sintetizados em diferentes razões molares e diferentes níveis de agitação. O compósito que obteve a maior eficiência foi o PPI/TiO₂ 1/2,5 sintetizado sob agitação magnética comum. Este compósito é o que possui uma maior quantidade de TiO₂ em sua composição, em comparação aos demais híbridos de polipirrol e TiO₂. Uma observação importante é que, apesar da degradação não apresentar um valor muito maior do que com o TiO₂ puro, necessitou-se de apenas uma quantidade quatro vezes menor de TiO₂ 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 2 - Resultado dos testes de fotocatalise.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Pode-se observar também, que os compósitos que possuem uma menor quantidade de TiO₂ 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/TiO₂ 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.

Foi também testado na rota de síntese o homogeneizador ULTRA-TURRAX, que atua com funções de agitação, dispersão, homogeneização e emulsificação, o que pode ser interessante para melhorar a eficiência na formação de compósitos. Porém, por meio dos dados dos testes de fotocatalise demonstrados na Figura 2, 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.

CONCLUSÃO

Pode-se observar por meio das análises de caracterização que o catalisador foi preparado com sucesso, de maneira simples e eficaz pelo método de polimerização *in situ*. Além disso, através do MEV foi possível constatar a morfologia característica do sólido preparado e afirmar que foram preparados compósitos do tamanho nanométrico. Já pela análise térmica foi possível observar que os compósitos preparados apresentaram uma estabilidade superior ao polipirrol puro e o polipirrol puro sintetizado se mostrou muito promissor. Na análise de refletância difusa, constatou-se que o bandgap dos sólidos foi menor do que o do TiO₂, necessitando assim de uma energia menor para realizar a degradação fotocatalítica. Nas análises de fotocatalise, os sólidos se mostraram promissores e eficientes na degradação de corante em solução aquosa e demonstraram sinergia, e não apenas uma junção física de seus precursores puros.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela concessão da Bolsa de Pesquisa que muito tem auxiliado, à UTFPR por disponibilizar a estrutura e todo o apoio no decorrer do projeto e a todos professores e técnicos envolvidos que de alguma forma auxiliaram na pesquisa.

REFERÊNCIAS

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.

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

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

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

SANGARESQUARI, 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.

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.