



## **Estudo da síntese, caracterização e aplicação de nanocompósitos de polipirrol/TiO<sub>2</sub> em processos fotocatalíticos**

**Joel Miguel de Souza Junior<sup>1</sup>, Gabriel Steffen<sup>2</sup>, Suélen Maria de Amorim<sup>3</sup>,  
Claiton Zanini Brusamarello<sup>4</sup>, Michele Di Domenico<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná (jmnsjr@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná (gabrielsteffen@alunos.utfpr.edu.br)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Santa Catarina (amorim\_sm@yahoo.com.br)

<sup>4</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná (claitonz@utfpr.edu.br)

<sup>5</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná (micheled@utfpr.edu.br)

### **Resumo**

Compósitos de materiais semicondutores e polímeros condutores têm se destacado como uma nova classe de materiais, com propriedades superiores às suas de seus precursores puros. O polipirrol (PPI) é um dos polímeros condutores mais promissores devido a sua condutividade elétrica única, estabilidade, biocompatibilidade, alta absorção na parte visível do espectro e síntese direta. Tem-se mostrado que os nanocompósitos de PPI/TiO<sub>2</sub> possuem maior capacidade de adsorção e melhor atividade fotocatalítica quando comparado às nanopartículas de TiO<sub>2</sub> puras. Logo, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo teórico sobre a síntese, caracterização e aplicação do nanocompósitos de PPI/TiO<sub>2</sub> em processos fotocatalíticos. Entre os métodos utilizados para sintetizar estes nanocompósitos, a polimerização *in situ* tem se mostrado promissora devido à sua simplicidade, boa reprodutibilidade e fácil escalonamento. Resultados encontrados na literatura comprovam que os nanocompósitos de PPI/TiO<sub>2</sub> possuem menores energias de *band gap* em comparação ao TiO<sub>2</sub> puro, sugerindo o aumento na formação dos pares elétron-lacuna foto-excitados e o aumento na fotodegradação de compostos, tornando-os promissores para aplicações fotocatalíticas.

Palavras-chave: Dióxido de Titânio. Polipirrol. Nanocompósito. Fotocatálise.

Área Temática: Tecnologias Ambientais

## **Study on the synthesis, characterization and application of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in photocatalytic processes**

### **Abstract**

*Composites of semiconducting materials and conducting polymers has been highlighted as a new type of materials, with better properties than their neat precursors. The polypyrrole (PPy) is one of the most promising conducting polymers due to its unique electrical conductivity, stability, biocompatibility, high absorption in the visible part of the spectra and direct synthesis. It has been noticed that the PPy/TiO<sub>2</sub> nanocomposites have greater adsorption capacity and better photocatalytic activity in comparison to neat TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Thus, the aim of this work was to perform a theoretical study on the synthesis, characterization and application of PPy/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in photocatalytic processes. Among the synthesis methods for this composite, the in situ polymerization has become promising due its simplicity, good reproducibility and easy scale-up. Results from literature show that the PPy/TiO<sub>2</sub> nanocomposites have lower band gap energies in comparison to pure TiO<sub>2</sub>, suggesting an increase in the formation of the photoexcited electron hole pairs, making them promising for photocatalytic applications.*

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

*Theme Area: Environmental Technologies*



## 1 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 ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), óxido de cádmio ( $\text{CdO}$ ), seleneto de cádmio ( $\text{CdSe}$ ), entre outros (AMORIM, 2017; RIAZ *et al.*, 2015).

Os semicondutores funcionam como bons fotocatalisadores devido à distância adequada (“*band gap*”) entre as suas bandas de valência (BV) e de condução (BC) no estado fundamental. O mecanismo que explica, em formas gerais, as reações na superfície do fotocatalisador inclui as reações de redução e oxidação com as moléculas de água, oxigênio e os poluentes presentes no sistema. Quando o semicondutor é irradiado com uma energia de fóton ( $h\nu$ ) maior ou igual à energia de *band gap*, um elétron é excitado da BV para a BC gerando o par elétron-lacuna. Na lacuna ocorrem as reações de oxidação, enquanto que o elétron na BC é responsável pelas reações de redução. Caso essas reações não se processem, pode haver a recombinação do par elétron-lacuna, liberando a energia inicialmente absorvida na forma de calor.

O fotocatalisador mais estudado é o  $\text{TiO}_2$  devido suas propriedades específicas como não toxicidade, excelente resposta fotoelétrica, baixo custo e alta estabilidade química e térmica. No entanto, o  $\text{TiO}_2$  apresenta um *band gap* amplo ( $E_g = 3,2$  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  $\text{TiO}_2$  sob luz visível pela transformação de sua resposta óptica da faixa UV para a visível. Isso pode ser feito pela dopagem do semicondutor com metais e não-metais, por meio da sensitização da superfície por corantes, ou ainda, 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  $\text{TiO}_2$  devido às 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.

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 uma maior quantidade de poluentes, absorver mais luz (absorção óptica na região do visível), 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 (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). O PPI é um eficiente doador de cargas e ótimo transportador de lacunas sob excitação de luz visível (DENG et al., 2012).

Diferentes grupos de pesquisa têm reportado que os nanocompósitos de PPI/TiO<sub>2</sub> possuem maior capacidade de adsorção e melhor atividade fotocatalítica em irradiação de luz visível quando comparado às nanopartículas de TiO<sub>2</sub> puras (GAO et al., 2016; LI et al., 2013; SANGARESWARI & SUNDARAM, 2015; WANG et al., 2008). Logo, o objetivo deste trabalho é realizar um estudo sobre a síntese, caracterização e aplicação de compósitos híbridos de PPI/TiO<sub>2</sub> em processos fotocatalíticos.

## 2 Síntese e propriedades do compósito PPI/ TiO<sub>2</sub>

As tecnologias mais recentes têm buscado materiais capazes de combinar propriedades não encontradas naqueles ditos convencionais, resultado das novas características geradas da união de materiais extremamente diferentes a nível molecular (ALMEIDA, 2013; DEIVANAYAKI et al., 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<sub>2</sub> podem ser sintetizados por diferentes métodos, contudo, àqueles que envolvem a síntese química do compósito são os mais utilizados. As vantagens da polimerização química do pirrol incluem uma maior estabilidade e cristalinidade estrutural, grande produtividade (logo, também é o método mais utilizado industrialmente) e menor impacto ambiental, já que a polimerização química pode ser feita 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 *band gap* simultaneamente (DENG et al., 2012; GAO et al., 2016; HE et al., 2014). Para ambos os casos, os nanocompósitos de PPI/TiO<sub>2</sub> têm apresentado melhor atividade fotocatalítica em comparação às nanopartículas de TiO<sub>2</sub> puras. Entre os métodos citados, a polimerização *in situ* apresenta algumas vantagens devido à sua simplicidade, boa reprodutibilidade e fácil escalonamento. Em linhas gerais, a polimerização *in situ* é realizada por duas rotas diferentes (Figura 1):

1. Rota 1 (Figura 1 (a)): O Pi e um ácido são adicionados a uma solução aquosa, seguida pela adição do TiO<sub>2</sub>, e, por fim, do agente oxidante, dando início à polimerização (DEIVANAYAKI et al., 2013; SANGARESWARI & SUNDARAM, 2015)
2. Rota 2 (Figura 1 (b)): O TiO<sub>2</sub> 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).

Os ácidos mais utilizados são o HCl e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e os agentes oxidantes da polimerização são o cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>) e o persulfato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. As reações são sempre feitas com agitação constante, em baixas temperaturas e os reagentes são adicionados de forma muito lenta. Em ambas as rotas, ao final da reação, o precipitado escuro de PPI é removido da solução por filtração ou centrifugação, com subsequente lavagem com água destilada ou com o ácido previamente utilizado. O sólido obtido é então seco até atingir massa constante e armazenado para posterior uso. Algumas condições experimentais encontradas na literatura são apresentadas no Quadro 1. As análises de caracterização realizadas pelos pesquisadores, para o PPI puro, o TiO<sub>2</sub> puro e os compósitos sintetizados,

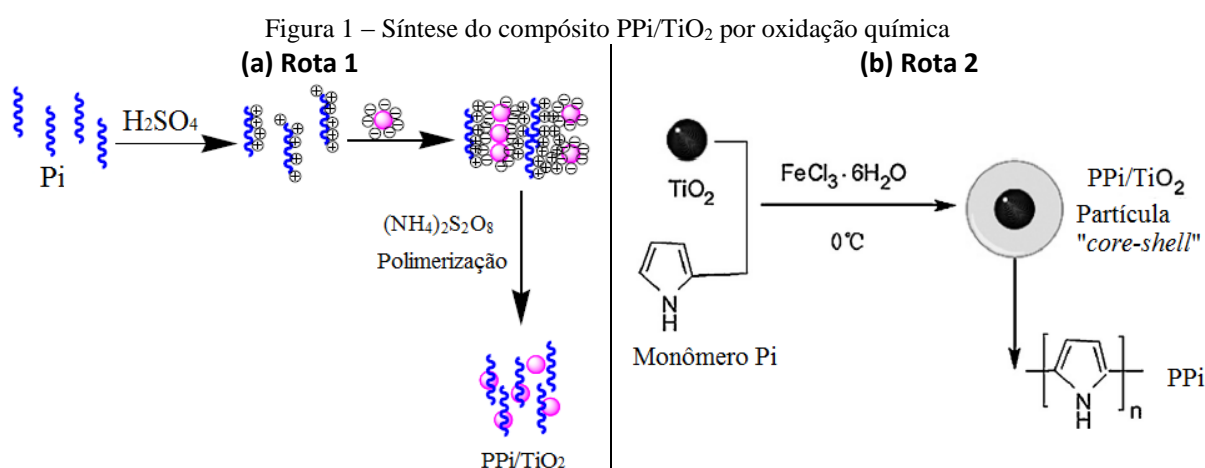


incluíram: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ou Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Reflectância Difusa (UV-vis DRS), Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectro de Fotoluminescência.

Sangareswari & Sundaram (2015) realizaram a polimerização oxidativa do PPI na presença de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  carregadas negativamente, utilizando o  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  como oxidante (Rota 1). O mecanismo para esta síntese é apresentado na Figura 1, na qual verifica-se a sequência de reações entre o pirrol, o ácido e o  $\text{TiO}_2$ , para posterior oxidação química do Pi a PPI, formando o nanocompósito PPI/ $\text{TiO}_2$ . De acordo com a análise de MEV o  $\text{TiO}_2$  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.

Quadro 1 – Condições de síntese do nanocompósitos de PPI/ $\text{TiO}_2$ 

Razão PPI: $\text{TiO}_2$	Condições de síntese	Referência
Mássica = 200:1 até 50:1	Ácido = $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 M T = 5 ° C Oxidante = $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Sangareswari & Sundaram (2015)
Molar = 1:20 até 1:140	Ácido = $\text{HCl}$ 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 $\text{HCl}$ 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 = $\text{H}_2\text{SO}_4$ 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 $\text{HCl}$ T = 0 ° C Oxidante = $\text{FeCl}_3$	Wang <i>et al.</i> (2008)





Gao *et al.* (2016), por sua vez, verificou pela análise de MET, que os nanocompósitos de PPI/TiO<sub>2</sub> formaram agregados relativamente soltos de nanopartículas, de diâmetros entre 14 e 17 nm. Ainda, foi observada uma película revestindo a superfície do TiO<sub>2</sub>. Li *et al.* (2013) encontrou um resultado semelhante para a análise de MEV, pois o PPI se depositou na superfície externa do TiO<sub>2</sub> macroporoso. De acordo com o Li *et al.* (2013), quanto maior for o tempo reacional, bem como maior for a razão de PPI/TiO<sub>2</sub>, mais semelhante será a morfologia de superfície do compósito ao PPI.

A estrutura molecular e os grupos funcionais dos nanocompósitos de PPI/TiO<sub>2</sub> foram determinados por FTIR. Todos os autores citados no Quadro 1 realizaram esta análise para os compósitos e constataram a presença dos picos característicos referentes às ligações encontradas nos componentes PPI e TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>.

Os resultados da análise de UV-vis DRS, traduzidos nos valores das energias de *band gap*, são apresentados no Quadro 2. Verifica-se, para todos os casos supracitados que, independente da rota de síntese e das quantidades de PPI e TiO<sub>2</sub> utilizadas, os compósitos apresentaram uma redução no *band gap* em relação ao TiO<sub>2</sub>. Além disso, verificou-se que existe uma razão molar ideal entre o PPI e o TiO<sub>2</sub> para a qual ocorre esta diminuição no *band gap*. Geralmente teores muito elevados de TiO<sub>2</sub> fazem com que a energia de *band gap* se aproxime a do sólido puro. Para Gao *et al.* (2016), por exemplo, os compósitos apresentaram uma redução no *band gap* em relação ao TiO<sub>2</sub> puro até a razão molar PPI:TiO<sub>2</sub> = 1:100. Os dados encontrados sugerem que mais pares elétron-lacuna foto-excitados serão formados pelo nanocompósitos, o que pode resultar em uma maior atividade fotocatalítica.

Quadro 2 – *Band gap* para alguns compósitos de PPI/TiO<sub>2</sub>

Referência	<i>Band gap</i> (eV)		
	TiO <sub>2</sub> puro	PPI puro	Compósitos TiO <sub>2</sub>
Sangareswari & Sundaram( 2015)	3,20	2,40	2,22-3,00
Gao et al.( 2016)	-	-	3,08-3,25
Wang et al. (2008)	3,12	-	2,78-2,95

Com relação à análise de DRX, todos os autores evidenciaram a construção cristalográfica do compósito obtido. Gao *et al.* (2016) realizaram a análise de DRX para os sólidos puros de PPI e TiO<sub>2</sub> e para o compósito de razão molar PPI:TiO<sub>2</sub> = 1:100. Para o TiO<sub>2</sub> puro, foram encontrados os picos entre os ângulos de 25,3 e 47,8°, correspondendo a fase anatase do TiO<sub>2</sub>. A análise do compósito indicou que a polimerização oxidativa do PPI no TiO<sub>2</sub> não alterou sua fase cristalina. Novos picos não foram encontrados, possivelmente devido à pequena quantidade de PPI adicionada. Wang *et al.* 2008 também analisaram o compósito de razão molar PPI/TiO<sub>2</sub> = 1/100 e, encontraram resultados semelhantes aos de Gao *et al.* (2016). Ainda, os autores verificaram que a partícula apresentou um diâmetro de 12 a 13 nm, concordando com a análise de MEV para este sólido.

Deivanayaki *et al.* (2013), por sua vez, encontrou que quanto maior for a fração de TiO<sub>2</sub> no compósito, mais cristalino este será, diminuindo então a natureza amorfa original do PPI. Sangareswari & Sundaram (2015) analisaram o compósito de PPI/TiO<sub>2</sub> = 50/1 e encontraram picos proeminentes entre 25.3-69,9° devido ao TiO<sub>2</sub> depositado na superfície do PPI. Os autores ainda verificaram que a cristalina dos nanocompósitos foi na ordem de 10-20 nm, concordando com as imagens da MEV. Por fim, Li *et al.* (2013) verificaram que a adição do PPI não influenciou de forma significativa os picos característicos do TiO<sub>2</sub>. Contudo, um aumento na razão molar PPI/TiO<sub>2</sub>, diminui a intensidade dos picos de difração do TiO<sub>2</sub> puro, possivelmente devido às interações químicas entre o PPI e o TiO<sub>2</sub>.





O espectro de fotoluminescência mostrou que a intensidade dos picos do espectro PL para o compósito é reduzida em comparação ao  $\text{TiO}_2$  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, 2015). De acordo com Li *et al.* (2013), o pico de absorção amplo encontrado no comprimento de onda de 400 nm (para o  $\text{TiO}_2$  puro) diminui sua altura de forma considerável na análise do compósito.

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 (PIEWNUNAN *et al.* 2014; SANGARESWARI & SUNDARAN, 2015). O  $\text{TiO}_2$  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 temperatura superiores à 220 °C. É importante salientar que a estabilidade dos compósitos de PPI: $\text{TiO}_2$  aumentou consideravelmente, mesmo para altas quantidades de PPI no compósito (razão mássica de PPI: $\text{TiO}_2$  = 50:1) conforme encontrado no trabalho de Sangareswari & Sundaram (2015).

### 3 Aplicações fotocatalíticas do compósito PPI/ $\text{TiO}_2$ e resultados encontrados

No Quadro 3 são apresentadas as condições experimentais usadas nos experimentos de fotocatalise dos principais trabalhos estudados.

Quadro 3 – Condições experimentais para a fotodegradação utilizando os nanocompósitos de PPI/ $\text{TiO}_2$

Composto degradado	Condições experimentais	Degradação máxima	Cinética	Referência
Azul de metileno	Luz = irradiação solar artificial $C_{\text{catalisador}} = 0.2-0.4 \text{ g l}^{-1}$ $C_{0,\text{corante}} = 10-60 \text{ ppm}$ $t_{\text{reação}} = 90 \text{ min}$ $\text{pH} = 3-11$	$\text{TiO}_2 = 87\%$ PPI/ $\text{TiO}_2 = 95\%$	Ordem 1 -	Sangareswari & Sundaram (2015)
Rodamina B	Luz = irradiação solar artificial $C_{\text{catalisador}} = 1,0 \text{ g l}^{-1}$ $C_{0,\text{corante}} = 10 \text{ mg l}^{-1}$ $t_{\text{reação}} = 4 \text{ h}$	$\text{TiO}_2 = 63\%$ PPI/ $\text{TiO}_2 = 97\%$	-	Gao <i>et al.</i> (2016)
Azul de metileno	Luz = irradiação solar artificial $C_{\text{catalisador}} = 0,15 \text{ g l}^{-1}$ $C_{0,\text{corante}} = 10 \text{ mg l}^{-1}$ $t_{\text{reação}} = 100 \text{ min}$	$\text{TiO}_2 = 63\%$ PPI/ $\text{TiO}_2 = 97\%$	Ordem 1 $k_{\text{máx}} = 0.0342 \text{ min}^{-1}$	Li <i>et al.</i> (2013)
Laranja de metileno	Luz = irradiação solar artificial $C_{\text{catalisador}} = 1,0 \text{ g l}^{-1}$ $C_{0,\text{corante}} = 10 \text{ mg l}^{-1}$ $t_{\text{reação}} = 180 \text{ min}$	PPI/ $\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2$	Ordem 1 $k_{\text{máx}} = 0.00931 \text{ min}^{-1}$	Wang <i>et al.</i> (2008)

Sangareswari e Sundaram (2015) estudaram a degradação do corante azul de metileno pelo  $\text{TiO}_2$  puro e pelo compósito de PPI/ $\text{TiO}_2$ . Os autores encontraram que o compósito apresenta melhor eficiência na degradação do corante, para todas as condições estudadas. O compósito apresenta um menor *band gap* em relação ao  $\text{TiO}_2$  puro e uma menor taxa de recombinação do par elétron-lacuna, resultando na transferência mais fácil do elétron para a BC, e, conseqüentemente, aumentando a degradação do corante. Os autores verificaram que o aumento da concentração de corante no meio diminui sua remoção, para ambos os compósitos. Com relação à variação na dosagem de catalisador, foi encontrado que o aumento da concentração de 0,2 para 0,4  $\text{g l}^{-1}$ , aumenta a adsorção do corante de 40 para aprox. 85%



(TiO<sub>2</sub> puro) e de 50 para acima de 90% (compósito PPI/TiO<sub>2</sub>). A cinética de degradação fotocatalítica foi ajustada ao modelo de primeira ordem. O aumento da fração de TiO<sub>2</sub> no compósito resultou em uma maior degradação do corante, superior a 93% (para a razão mássica de PPI:TiO<sub>2</sub> = 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 11 e 9. O ponto de carga zero para TiO<sub>2</sub> é 6,25, logo, em pHs maiores, o catalisador se tornará negativamente carregado e o corante facilmente se ligará a sua superfície, aumentando a remoção.

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<sub>2</sub> puro. Verificou-se que a atividade fotocatalítica aumentou até uma razão molar de PPI:TiO<sub>2</sub> = 1:100, diminuindo para maiores quantidades do semicondutor, possivelmente por dificultar a absorção de luz nos compósitos. Os resultados sugerem que o compósito PPI:TiO<sub>2</sub> = 1:100 é o mais eficiente, com uma degradação de 97% em 4 h de reação, ou ainda, 41% superior ao TiO<sub>2</sub> 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. Li et al. (2013) concluem que a integração em nanoescala entre o PPI e o TiO<sub>2</sub> conduz a nanocompósitos estáveis, efeito sinérgico e alto desempenho não encontrado nos compostos puros.

#### 4 Conclusões

A nanocompósito PPI/TiO<sub>2</sub> é efetivamente preparado pelo método químico de polimerização oxidativa *in situ*. Estes nanocompósitos híbridos apresentam menores valores de *band gap* em relação ao TiO<sub>2</sub> puro, sugerindo o aumento na produção de pares elétron-lacuna sob luz solar artificial. Para todos os casos estudados, os nanocompósitos apresentaram maior atividade fotocatalítica, aumentando significativamente a degradação de corantes em comparação ao TiO<sub>2</sub> puro. Por fim, foi demonstrado que o fotocatalisador PPI/TiO<sub>2</sub> é estável e eficiente, apresentando grande potencial para aplicações práticas.

#### 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 TiO<sub>2</sub> / 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/TiO<sub>2</sub> 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/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, 2012, p. 183–189.

GAO, F.; HOU, X.; WANG, A.; et al. "Preparation of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>) 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.; WOOTHKANOKKHAN, J.; NGAOTRAKANWIWAT, P.; MEEYOO, V.; CHIARAKORN, S. "Preparation of TiO<sub>2</sub>/(TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/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 TiO<sub>2</sub> With Conducting Polymers**. Tese de Doutorado em Química, Cochin University of Science and Technology, 2014, p. 1-302.

SANGARESWARE, 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, 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-TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by "in situ" method." **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, 2008, p. 1162–1166.