



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

Patrícia Silva Oliveira

**COMPÓSITOS RAMIFICADOS DE
POLIPIRROL/DIÓXIDO DE TITÂNIO/ÓXIDO DE ZINCO
APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B E RODAMINA 6G**

**JUAZEIRO – BA
2015**



**COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS
CPGCM – UNIVASF**

Patrícia Silva Oliveira

**COMPÓSITOS RAMIFICADOS DE
POLIPIRROL/DIÓXIDO DE TITÂNIO/ÓXIDO DE ZINCO
APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B E RODAMINA 6G**

Dissertação apresentada ao Colegiado de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

**JUAZEIRO – BA
2015**

	Oliveira, Patrícia S.
O48	Compósitos ramificados de polipirrol/dióxido de titânio/ óxido de zinco aplicados na degradação da rodamina B e rodamina 6G/ Patrícia Silva Oliveira. --Juazeiro-Ba, 2015.
	85f.: il. ; 29 cm
	Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2015.
	Orientador: Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira.
	1.Compósitos. 2. Polímeros -- Propriedades elétricas. I. Título. II. Oliveira, Helinando Pequeno de. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco.
	CDD 620.192

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF
Renato Marques Alves

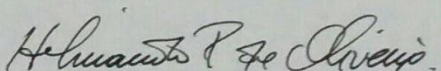
UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
Colegiado de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais (CPGCM)

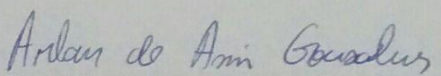
Compósitos ramificados de polipirrol/dióxido de titânio/óxido de zinco/ aplicados na degradação da rodamina B e rodamina 6G

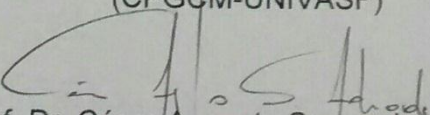
por

Patrícia Silva Oliveira

Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública ao trigésimo dia do mês de novembro do ano de dois mil e quinze perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira
(CPGCM-UNIVASF)


Prof. Dr. Arlan de Assis Gonsalves
(CPGCM-UNIVASF)


Prof. Dr. César Augusto Souza de Andrade
(Departamento de Bioquímica-UFPE)

Dedico este trabalho a minha mãe, Sônia Maria da
Silva Oliveira, minha fonte inesgotável de confiança
e incentivo.

AGRADECIMENTOS

À Deus agradeço pela infindável benção em poder concluir esta etapa e por toda força espiritual que me pôs a seguir a cada passo dado.

À minha mãe, por compartilhar comigo de toda a sua fé e por todos os bons ensinamentos em que continua a me proporcionar dia a dia.

À toda a minha família, em especial ao meu pai e aos meus irmãos Luciane e Sérgio.

Ao Professor Helinando, por seu excelente profissionalismo e orientação.

À todos os componentes do grupo LEIMO, pelo valor de sua contribuição na realização deste trabalho.

À minha companheira desta jornada acadêmica, Fábria Fernandes, pelas experiências, apoio e risadas ao meio de tantos trabalhos, o meu muito obrigada.

À Alessandra, Adriana, Keyte e Queli Priscila, no qual pude desfrutar de muitas conversas e amadurecer emocionalmente perante aos desafios que foram superados durante esta etapa.

À Thamasia Fernanda, que conheci durante esta caminhada e pude contar com seu apoio diariamente.

À todo grupo do Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Univasf.

Ao meu bem Romário, por sua paciência e por sempre acreditar que posso ir bem mais longe.

As minhas amigas, Suane, Camilla Mayara e Marceane, sempre dispostas a me ouvirem e a compartilhar comigo os melhores conselhos.

À CAPES pelo apoio financeiro.

“Independente do que estiver sentindo, levante-se,
vista-se e saia para brilhar.”

Paulo Coelho.

RESUMO

Polímeros condutores altamente ramificados são considerados potenciais candidatos para diferentes aplicações, devido ao elevado grau de funcionalidade e área superficial disponível. A incorporação de semicondutores como o dióxido de titânio e óxido de zinco durante a polimerização de polipirrol promove maior desempenho do composto como fotocatalisador, devido à modificação da superfície do semicondutor. Neste trabalho, exploramos a ação do composto altamente ramificado PPy+TiO₂, PPy+ZnO e PPy+TiO₂+ZnO na fotodegradação de rodamina B e rodamina 6G. A incidência direta da luz branca na solução aquosa que contém o corante e compósitos proporciona aumento progressivo na fotodegradação de corantes orgânicos, tal como detectado por meio de assinatura da absorbância dos resíduos fotodegradados como resultado da quebra das moléculas (clivagem)

Palavras - chaves: Compósitos. Polipirrol. Rodamina B. Rodamina 6G.

ABSTRACT

Highly branched polymer conductors are considered potential candidates for different applications due to the high degree of functionality and available surface area. The incorporation of semiconductors such as titanium dioxide and zinc oxide during the polypyrrole polymerization provides higher performance as a photocatalyst composite, by modification of the semiconductor surface. In this work, we have explored the action of highly branched polypyrrole composite PPy+TiO₂, PPy+ZnO and PPy+TiO₂+ZnO on photodegradation of rhodamine B and rhodamine 6g. The direct incidence of white light on the aqueous solution containing the dye and semiconductor particles provides composite progressive increase in the photodegradation of organic dyes as detected by signature of absorbance of the photodegraded waste due to the cleavage of molecules.

Keywords: Composites. Polypyrrole. Rhodamine B. Rhodamine 6G.

Lista de Figuras

Figura 1 -	Representação esquemática do mecanismo de condutividade elétrica de polímeros condutores (Fonte: XAVIER <i>et al.</i> , 2010).....	17
Figura 2 -	Estrutura molecular do polipirrol	18
Figura 3 -	Microfotografias obtidas durante a eletropolimerização do polipirrol em diferentes tempos (i-vi) de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min (Fonte: DAS <i>et al.</i> , 2010)	19
Figura 4 -	Mecanismo da reação de eletropolimerização do pirrol. (a) monômero de pirrol, (b) formação de radicais catiônicos, (c) molécula de dímero de pirrol (d) formação de dímero catiônico de pirrole e (e) a formação de cadeia de polipirrol (Fonte: SHINDE <i>et al.</i> , 2013).....	20
Figura 5 -	Estrutura molecular ramificada de polipirrol (Fonte: DAS <i>et al.</i> , 2009).....	21
Figura 6 -	Estrutura de uma molécula anfifílica.....	22
Figura 7 -	Estrutura do dióxido de titânio na forma (a) Rutilo (b) Brokite e (c) Anatase (Fonte: Moellmann <i>et al.</i> , 2012).....	24
Figura 8 -	Estrutura de bandas eletrônicas nos sólidos (Fonte: BATISTA, 2006).....	25
Figura 9 -	Processo de transferência eletrônica do LUMO do PPy para a banda de condução do TiO ₂ e a recombinação dos pares de elétrons no HOMO do PPy].....	26
Figura 10 -	Estrutura cristalina do óxido de zinco (Fonte: Nascimento, 2015).....	26
Figura 11 -	Contaminação de águas naturais por corante orgânico proveniente de indústria têxtil (Fonte:/scientiaestpotentiaplus/rodamina-wt).....	28
Figura 12-	Estrutura Molecular da rodamina B (Fonte: PERSICO <i>et al.</i> , 2015).....	29
Figura 13-	Estrutura molecular da rodamina 6G (Fonte:ASIRI <i>et al.</i> , 2011).....	30
Figura 14-	Esquema de funcionamento do MEV (Fonte: MELO, E.M.R.M,2014).....	34
Figura 15-	Microscópio eletrônico de varredura (TESCAN).....	34
Figura 16-	Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Shimadzu.....	35
Figura 17 -	Um diagrama de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)(Fonte:Nascimento, 2015).....	36
Figura 18 -	Analisador de impedância Solartron 1260 e interfece dielétrica 1296.....	37

Figura 19 - Diagrama de Nyquist com o fator impedância (Fonte:OLIVEIRA, 2012).....	38
Figura 20 - Difratorômetro de raios-X (INEL).....	38
Figura 21 - Espectrofotômetro HACH DR 5000.....	40
Figura 22- Componentes básicos de um espectrômetro (es.slideshare.net/).....	40
Figura 23 - Montagem experimental para síntese eletroquímica do polipirrol ramificado.....	44
Figura 24 - Esquema representativo do processo eletroquímico das matrizes ramificadas de polipirrol.....	46
Figura 25 - Esquema representativo do processo eletroquímico das matrizes ramificadas de polipirrol.....	46
Figura 26 - Matriz ramificada de polipirrol.....	47
Figura 27 - Matrizes ramificados de polipirrol.....	53
Figura 28 - Gráfico de probabilidade de dispersão.....	54
Figura 29 - Importância dos parâmetros de condições de preparação do grau de polimerização.....	55
Figura 30 - Micrografia da amostra bd (máximo de nível de tensão e concentração de pirrol).....	56
Figura 31- Micrografia amostra bdf (máximo no nível de tensão, pirrol e concentração de CTAB).....	56
Figura 32 - Micrografia da amostra bde (máximo no nível de tensão, pirrol e concentração de SDS).....	57
Figura 33 - Micrografia da amostra bdef (máximo em nível de tensão, pirrol, CTAB e concentração de SDS).....	57
Figura 34- FTIR das amostras de PPy+SDS+DBSA, PPy+SDS, PPy+DBSA, PPy+CTAB+DBSA.....	58
Figura 35 - Diagrama de RX de amostras PPy+CTAB + DBSA, PPy+DBSA, PPy+SDS+DBSA e PPy+SDS.....	59
Figura 36 - Fotodegradação da rodamina 6G e rodamina B	60
Figura 37 - Micrografia com EDS de PPy+TiO ₂	62
Figura 38 - Difração de raios-X do composto PPy+TiO ₂	62
Figura 39- Micrografia com EDS de PPy+ZnO.....	63
Figura 40- Difração de raios-X do composto PPy+ZnO.....	63
Figura 41- Micrografia com EDS de PPy+TiO ₂ +ZnO.....	64
Figura 42 - Difração de raios-X do composto PPy + TiO ₂ + ZnO.....	65
Figura 43 - Absorbância da solução aquosa de rodamina B 1 μMolL ⁻¹ sob a ação do PPy+TiO ₂ em função do tempo de excitação.....	

		67
Figura 44 -	Absorbância da solução aquosa de rodamina B $1 \mu\text{MolL}^{-1}$ sob a ação do PPy+ZnO em função do tempo de excitação.....	68
Figura 45 -	Absorbância da solução aquosa de rodamina B $1 \mu\text{MolL}^{-1}$ sob a ação do PPy+TiO ₂ +ZnO em função do tempo de excitação.....	68
Figura 46 -	Dependência da concentração relativa do corante de RhB $1 \mu\text{MolL}^{-1}$ na presença de fotocatalisadores (PPy+TiO ₂ , PPy+ZnO, PPy+TiO ₂ +ZnO) como função do tempo de excitação (luz branca), em comparação com a solução do corante na ausência do compósito.....	69
Figura 47 -	Absorbância da solução aquosa de rodamina 6G $1 \mu\text{MolL}^{-1}$ sob a ação do PPy+TiO ₂ em função do tempo de excitação.....	71
Figura 48 -	Absorbância da solução aquosa de rodamina 6G $1 \mu\text{MolL}^{-1}$ sob a ação do PPy+ZnO em função do tempo de excitação.....	72
Figura 49 -	Absorbância da solução aquosa de rodamina 6G $1 \mu\text{MolL}^{-1}$ sob a ação do PPy+ZnO+TiO ₂ em função do tempo de excitação.....	72
Figura 50 -	- Dependência da concentração relativa do corante Rh6G $1 \mu\text{MolL}^{-1}$ na presença de fotocatalisadores (PPy+TiO ₂ , PPy+ZnO, PPy+TiO ₂ +ZnO) como função do tempo de excitação (luz branca), em comparação com a solução do corante na ausência do compósito.....	73

Lista de Tabelas

Tabela 1-	Descrição dos parâmetros utilizados na síntese das matrizes poliméricas de polipirrol.....	43
Tabela 2-	Descrição dos níveis dos seis parâmetros utilizados na preparação das amostras.....	44
Tabela 3-	Descrição das amostras preparadas com uma possível combinação de seis parâmetros (a - concentração de DBSA, b - nível de tensão, c - tempo de reação, d - concentração de pirrol, e - concentração do SDS, e f – concentração de CTAB).....	45
Tabela 4-	Sistemas de RhB e Rh6G com os semicondutores TiO ₂ e ZnO.....	48
Tabela 5-	Descrição das combinações de parâmetros e suas respectivas respostas.....	50
Tabela 6-	Área superficial BET de compósitos.....	61

Sumário

Lista de Figuras.....	10
Lista de Tabelas.....	13
Capítulo 1.....	16
1. Polímeros Condutores.....	16
1.1 Condutividade Elétrica dos Polímeros Condutores.....	17
1.2 Polipirrol.....	18
1.3 Polímeros Ramificados de Polipirrol.....	19
1.4 Surfactantes	22
1.5 Compósitos de Polipirrol.....	23
1.5.1 Compósitos de Polipirrol com Dióxido de Titânio.....	23
1.5.2 Compósitos de Polipirrol com Óxido de Zinco.....	26
1.6 Fotocatálise.....	27
1.6.1 Rodamina B.....	29
1.6.2 Rodamina 6G.....	30
1.7 Quimiometria.....	31
1.7.1 Análise multivariada.....	31
Capítulo 2.....	33
Técnicas Experimentais.....	33
2.1 Introdução.....	33
2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
2.1.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	35
2.1.3 Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE).....	36
2.1.4 Espectroscopia de Difração de Energia por Raios-X.....	38
2.1.5 Bruner- Emmett- Teller (BET) – analisador de área superficial.....	39
2.1.6 Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis).....	40
Objetivos.....	42
Capítulo 3.....	43
Materiais e Métodos.....	43
3.1 Compósitos Ramificados de Polipirrol.....	43
3.1.2 Preparação das Amostras Ramificadas de Polipirrol.....	43

3.2	Síntese das Amostras Ramificadas de PPy+TiO ₂ , PPy+ZnO e PPy+TiO ₂ +ZnO.....	47
	Capítulo 4.....	50
	Resultados.....	50
4.1	Compósitos Ramificados de Polipirrol.....	50
4.2	Caracterizações dos Compósitos Ramificados de Polipirrol.....	56
4.3	Caracterização dos Compósitos de PPy+TiO ₂ , PPy+ZnO e PPy+TiO ₂ +ZnO.....	60
4.4	Aplicações.....	65
4.4.1	Medições da Cinética de Fotodegradação.....	65
4.4.2	Sistemas Fotocatalíticos com Rodamina B.....	66
4.4.3	Sistemas Fotocatalíticos com Rodamina 6G.....	70
5.	Conclusões e Perspectivas.....	74

Capítulo 1

1. Polímeros Condutores

Os polímeros condutores são geralmente chamados de “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores (DAS *et al.*, 2012; FAEZ *et al.*, 2000).

Somente no início da década de 70, uma classe de polímeros foi preparada apresentando capacidade de conduzir eletricidade (FILHO *et al.*, 2000). Em 1976, na tentativa de sintetizar o poliacetileno (um pó preto), um estudante de Hideki Shirakawa produziu acidentalmente um lustroso filme prateado, parecido com uma folha de alumínio. Revendo a metodologia, o estudante verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária (FAEZ *et al.*, 2000).

Em 1977, Shirakawa, trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, (EUA) verificou que após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme prateado flexível se tornou uma folha metálica dourada, cuja condutividade elétrica era sensivelmente aumentada.

A descoberta do poliacetileno condutor mostrou que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser um bom condutor de eletricidade e, desta forma, outros polímeros condutores passaram a ser sintetizados (FAEZ *et al.*, 2000; FILHO *et al.*, 2000).

Pela descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores, o físico Alan J. Heeger (Univ. da Califórnia em Santa Bárbara, EUA) e os químicos Alan G. MacDiarmid (Univ. da Pensilvânia, Filadélfia, EUA) e Hideki Shirakawa (Univ. de Tsukuba, Japão) ganharam o Prêmio Nobel de Química de 2000 (FAEZ *et al.*, 2000; MALHOTRA *et al.*, 2014).

1.1 Condutividade Elétrica dos Polímeros Condutores

Uma propriedade chave de um polímero condutor é a presença de ligações duplas alternadas ao longo da cadeia do polímero (MALHOTRA *et al.*, 2014). As ligações conjugadas são formadas por uma ligação “sigma” (δ), (ligação química forte) e uma ligação “pi” (p) (menos fortemente localizada e por isso, mais fraca).

Entretanto, não basta que o polímero tenha ligações duplas conjugadas para que ele se torne um condutor elétrico. O mesmo tem que ser perturbado, tanto por meio da remoção de elétrons (oxidação) como por meio da inserção de elétrons (redução). Este processo é conhecido como “dopagem”, como apresentado na Fig. 1 (DAS *et al.*, 2012; FAEZ *et al.*, 2000).



Figura 1 - Representação esquemática do mecanismo de condutividade elétrica de polímeros condutores (Fonte: XAVIER *et al.*, 2010).

A incorporação de diferentes ânions na estrutura polimérica, durante o processo de polimerização afeta diretamente propriedades como adesão, condutividade, morfologia, resistência mecânica e atividade química (LAMY-MENDES *et al.*, 2014).

1.2 Polipirrol

Entre os diversos polímeros condutores, o polipirrol (PPy) é um dos mais estudados devido a sua fácil preparação, alta condutividade, estabilidade ambiental e biocompatibilidade. Além destas propriedades possui uma ampla faixa de aplicações, como sensores, revestimento funcional, armazenamento de energia e dispositivos ópticos (RAMÔA *et al.*, 2014; SHEN *et al.*, 2014).

As cadeias poliméricas de polipirrol são formadas por unidades aromáticas, ligadas por meio de átomos de carbono (CAMPOS *et al.*, 2014), como mostra a Fig. 2.

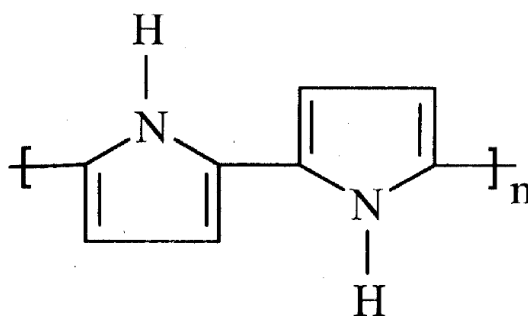


Figura 2 - Estrutura molecular do polipirrol.

O polipirrol pode ser preparado via eletroquímica, em substratos condutores, ou via química, por oxidação de pirrol em solventes orgânicos e em meio aquoso com a adição de oxidantes químicos (HASSANZADEH *et al.*, 2012; OMASTOVA *et al.*, 2003).

A polimerização química leva à formação de uma solução enegrecida quando uma solução de pirrol entra em contato com uma solução de um agente oxidante e, entre os mais utilizados, tem-se o cloreto férrico, perclorato férrico e peroxidossulfato de amônio. Para tanto, as condições de preparação da mistura de reação (com a adição de vários aditivos introduzidos na solução), influenciam diretamente nas propriedades de condução do polímero final (CAMPOS *et al.*, 2010; OMASTOVA *et al.*, 2003).

Dos métodos de síntese mais conhecidos para produzir o polipirrol, o método de polimerização eletroquímica vem sendo bastante difundido por

produzir material com alta condutividade elétrica, uma vez que possibilita a formação direta de polímeros condutores com melhor controle de espessura de película e de sua morfologia (ESSIZ *et al.*, 2014).

Uma das principais vantagens da síntese eletroquímica é a obtenção do material em forma de filmes auto-suportados sobre um substrato condutor, no qual possibilita a realização de diferentes aplicações e também estudos de superfícies (ARANTES *et al.*, 2008).

1.3 Polímeros Ramificados de Polipirrol

Com a melhoria contínua e com o desenvolvimento dos métodos de síntese de polímeros condutores, tem ocorrido um significativo progresso na investigação do controle morfológico, funcional e de aplicações práticas destes materiais (SHEN *et al.*, 2014).

Reações eletroquímicas com cinética não linear dão origem a várias estruturas de auto-organização, sendo as sínteses de eletropolimerização interface ar/líquido de imenso interesse do ponto de vista morfológico, incluindo a forma fractal dada à morfologia ramificada (DAS *et al.*, 2012).

Polímeros condutores altamente ramificados (Fig.3) são geralmente descritos como macromoléculas caracterizadas por estruturas tridimensionais, que proporcionam um elevado grau de funcionalidade, versatilidade e a presença de cavidades internas (DAS *et al.*, 2010).

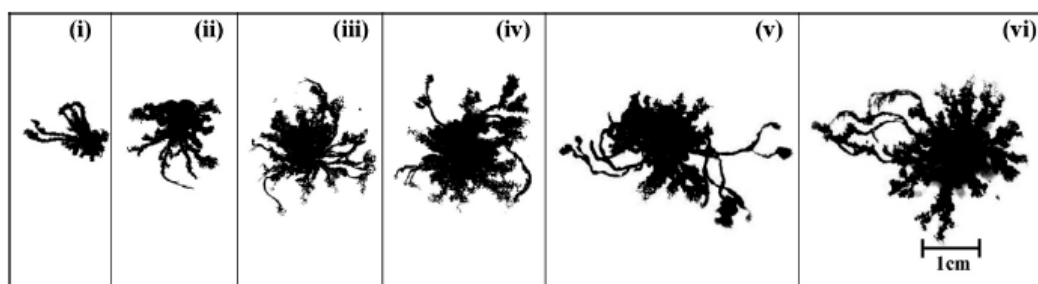


Figura 3 - Microfotografias obtidas durante a eletropolimerização do polipirrol em diferentes tempos (i-vi) de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min (Fonte: DAS *et al.*, 2010).

A produção de polímeros condutores altamente ramificados é extremamente dependente da combinação de agentes tensoativos, campo

elétrico, concentração de monômeros e tempo de reação (MACEDO, *et al.*, 2015).

O mecanismo de desenvolvimento do crescimento ramificado de polipirrol é discutido em termos do mecanismo de Diaz, que explica o movimento aleatório dos radicais catiônicos do pirrol (DAS *et al.*, 2012).

Inicialmente o monômero de pirrol é oxidado na superfície do eletrodo, de modo a formar radicais catiônicos extremamente reativos. Quando a corrente elétrica passa através do sistema é gerado um campo elétrico e praticamente todos os monômeros são oxidados, resultando em alta concentração de radicais catiônicos (que por vez são atraídos no sentido do anodo) podendo ligar-se a outro cátion radical ou com uma molécula de monômero, seguida de uma transferência de carga (Fig 4).

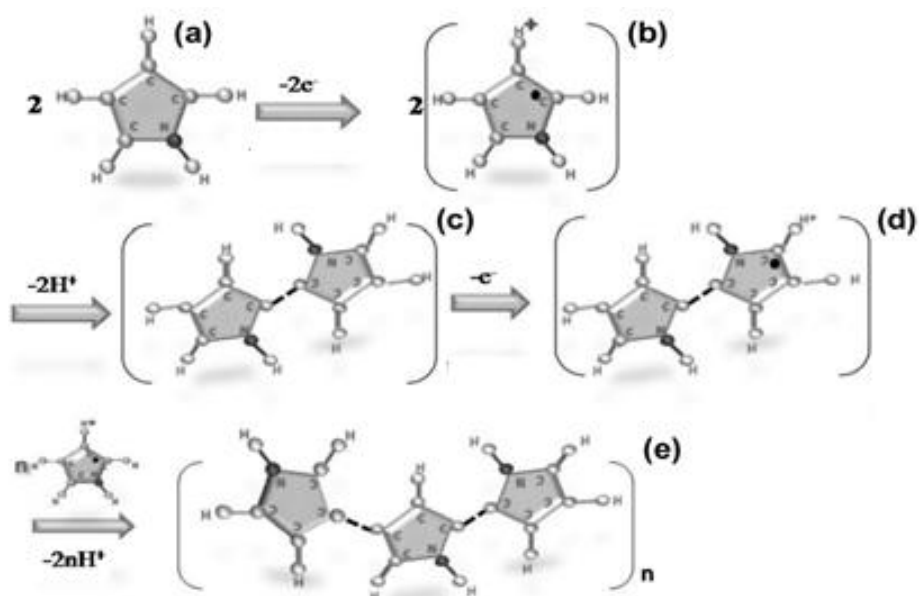


Figura 4 - Mecanismo da reação de eletropolimerização do pirrol. (a) monômero de pirrol, (b) formação de radicais catiônicos, (c) molécula de dímero de pirrol (d) formação de dímero catiônico de pirrol e (e) a formação de cadeia de polipirrol (Fonte: SHINDE *et al.*, 2013).

Após a eliminação de dois prótons e re-aromatização forma-se um dímero neutro. O dímero é mais facilmente oxidado do que o monômero e a reação continua como uma extensão desse oligômero, levando ao crescimento das cadeias poliméricas (DAS *et al.*, 2012; NOGUEIRO *et al.*, 2010).

O crescimento ideal das cadeias do polipirrol, resultante de uma polimerização eletroquímica apresenta preferencialmente acoplamento nas posições 2 e 5 dos átomos de carbono do anel do pirrol para formar posições 2 e 5 dos átomos das cadeias do polipirrol para formar dímeros, os quais são predominantemente um acoplamento α - α , situação onde a conjugação entre as ligações simples e duplas são maximizadas (NOGUEIRO *et al.*, 2010).

Entretanto, um grande número de acoplamento em outros átomos de carbono do anel aromático é verificado como o acoplamento do tipo α - β , que também pode ocorrer. Isto conduz a um maior movimento aleatório de radicais catiônicos, levando a um crescimento ramificado complexo (DAS *et al.*, 2012).

Quando íons de pirrol se acumulam, o ciclo se repete uma e outra vez, mas de forma não periódica, assim as oscilações catiônicas são observadas e a estrutura polimérica (Fig.5) é mais desordenada, como uma dimensão ramificada (DAS *et al.*, 2009).

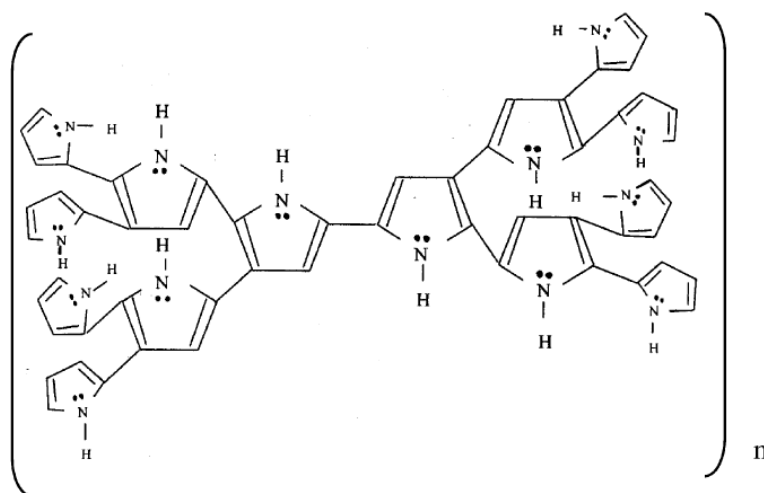


Figura 5 - Estrutura molecular ramificada de polipirrol (Fonte: DAS *et al.*, 2009).

1.4 Surfactantes

Os surfactantes desempenham um papel fundamental na adaptação das nanoestruturas de polipirrol durante a eletropolimerização, cinética de crescimento e oscilações de potencial elétrico. Estes tensoativos são caracterizados por serem moléculas anfifílicas (Fig. 6) compostas por duas regiões com características bem definidas e opostas (DAS *et al.*, 2010; ARAÚJO, 2009 *apud* OLIVEIRA, 2004).

Enquanto uma parte da molécula é hidrofílica, isto é, solúvel em água, a outra é insolúvel e, portanto chamada de hidrofóbica. A parte hidrofílica é formada por grupos polares, tais como hidroxila, carboxila ou grupos iônicos que interagem fortemente com a água. Já a parte hidrofóbica é apolar e tipicamente constituída por caudas de hidrocarbonetos (ARAÚJO, 2009 *apud* OLIVEIRA, 2004).

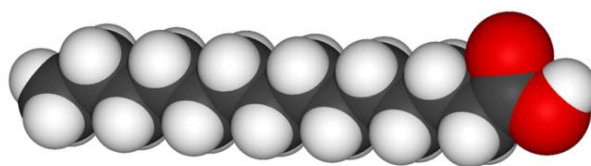


Figura 6 – Estrutura de uma molécula anfifílica.

Entre os polímeros condutores mais conhecidos, o polipirrol é um dos mais promissores materiais para aplicações multifuncionais (FAEZ, *et al.*, 2008) e uma série de investigações tem se dedicado a polimerização eletroquímica do pirrol dopados com surfactantes mono e mistos (DAS *et al.*, 2010).

1.5 Compósitos de Polipirrol

Nanocompósitos são materiais em que pelo menos um dos componentes possuem dimensões nanométricas e de modo similar ao que acontece nos compósitos tradicionais. Um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas.

As nanopartículas têm área de superfície elevada e quando dispersas, por exemplo, em matrizes poliméricas, promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com interações químicas específicas entre as cargas e o polímero, por tanto sabe-se que estes tipos de interações podem influenciar na dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas em suas propriedades (ESTEVES *et al.*, 2004).

Estruturas poliméricas ramificadas são caracterizadas por uma elevada densidade de cavidades internas e locais disponíveis para funcionalização. A produção de compósitos de óxido metal-polímero incorpora propriedades intrínsecas de semicondutores com alta condutividade de polímeros condutores (MACEDO *et al.*, 2015). Dessa forma, a síntese de novos fotocatalisadores baseados em compósitos de polipirrol ramificados e dopados com semicondutores do tipo TiO_2 e ZnO foram desenvolvidos ao longo deste trabalho.

1.5.1 Compósitos de Polipirrol com Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos materiais semicondutores mais utilizados na pesquisa química e em engenharia de materiais, tendo recebido considerável atenção à sua larga aplicação em fotocatalise, uma vez que auxilia na decomposição de compostos orgânicos, é reutilizável, de baixo custo e não-tóxico (WANG *et al.*, 2008; TANG *et al.*, 2014).

Este semiconductor apresenta-se principalmente em três formas estruturais cristalinas: a anatase, rutilo e brokite (Fig.7).

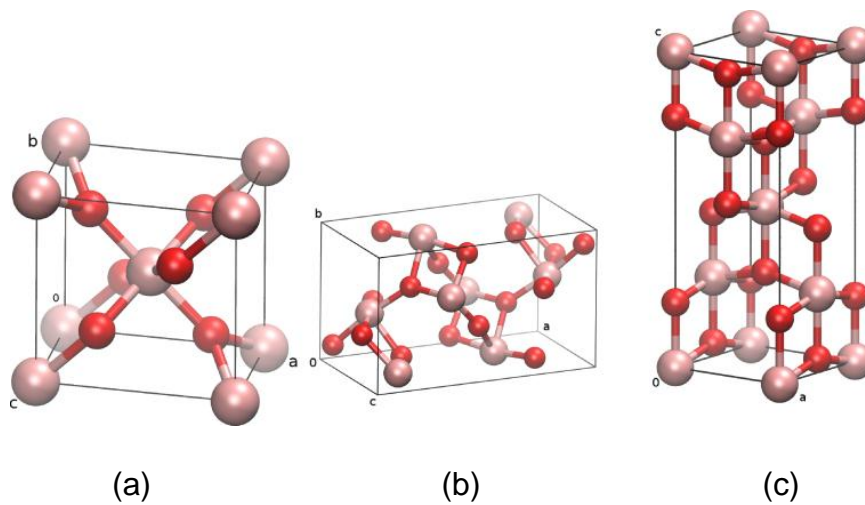


Figura 7 - Estrutura do dióxido de titânio na forma (a) Rutilo (b) Brokite e (c) Anatase
(Fonte: Moellmann *et al.*, 2012).

A forma anatase é aquela que apresenta maior atividade fotocatalítica, com um band gap de 3,2 eV, enquanto as estruturas rutilo e brokite possuem respectivamente band gaps de 3,02 eV e 2,96 eV (SILVA *et.al.*, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2012).

Para promover circulação de corrente elétrica, os materiais precisam conter em sua superfície elétrons livres que se movimentem sob a influência de um campo elétrico externo.

Quanto mais estes elétrons "livres" um material tiver, melhor ele vai conduzir eletricidade, como é o caso de metais. Nos isolantes, por outro lado, quase todos os elétrons são fortemente ligados aos átomos, então eles não podem conduzir eletricidade. Por sua vez, semicondutores apresentam resposta intermediária aos metais e isolantes (SHIKLER *et al.*, 2008).

Estas diferenças de comportamento são regidos pela "estrutura de bandas de energia" dos materiais, como mostra a Fig. 8. De acordo com a teoria quântica, os elétrons só podem ocupar níveis específicos de energia.

Nos metais, a banda de energia mais alta ocupada é preenchida apenas com elétrons e é conhecida como banda de condução. Os elétrons em que têm espaço para se movimentar sob a influência de um campo elétrico, que pode

aumentar continuamente a sua energia movendo-se para maiores níveis de energia disponíveis dentro da banda (SHIKLER *et al.*, 2008).

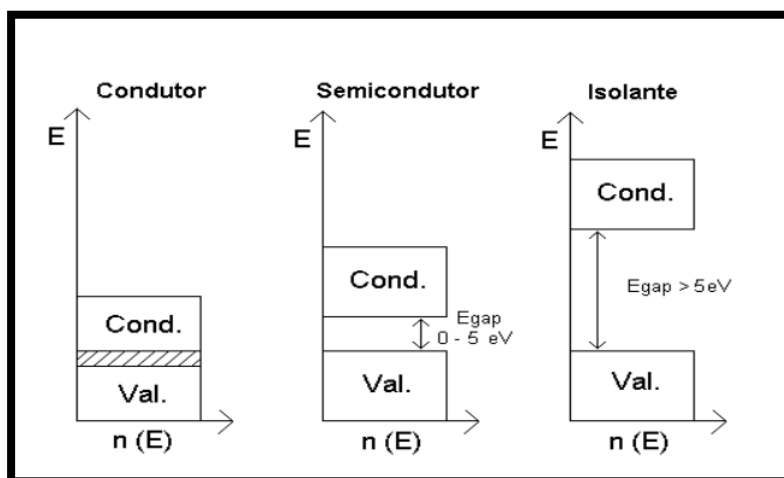


Figura 8 - Estrutura de bandas eletrônicas nos sólidos (Fonte: BATISTA, 2006).

Em isolantes, no entanto, a banda de condução está vazia e a maior banda ocupada é a banda de valência, que se encontra cheia de elétrons que não podem conduzir eletricidade (SHIKLER *et al.*, 2008).

Em semicondutores a banda de condução está vazia e uma banda de valência completa, porém o gap de energia em semicondutores é pequeno o suficiente para que à medida que for fornecido energia, mais elétrons da banda de valência possam saltar para a banda de condução (SHIKLER, *et al.*, 2008).

A atividade fotocatalítica de TiO₂ é reconhecidamente limitada, possuindo boa ação fotocatalítica na região do ultravioleta mas não apresentando boa ação na região do visível, devido ao seu elevado bandgap (3,2 eV) e baixa propriedade de adsorção (LOWA *et al.*, 2013).

No entanto, as superfícies de TiO₂ modificadas com polímeros condutores como polianilina, polipirrol, politiofeno, podem aumentar consideravelmente a atividade fotocatalítica para a degradação de compostos orgânicos sob irradiação da luz visível (Yang *et al.*, 2013).

A estrutura de baixo band gap do PPy/TiO₂ permite absorver mais fótons, o que permite aumentar a eficiência fotocatalítica de TiO₂ sob a luz solar. Quando compósitos PPy/TiO₂ são iluminados sob luz solar, os elétrons do conjunto PPy/TiO₂ podem ser excitados desde o mais alto orbital molecular ocupado (HOMO) para o menor orbital molecular desocupado (LUMO) de PPy,

e em seguida, os elétrons excitados podem ser injetados para a BC (banda de condução) do TiO_2 , enquanto buracos serão deixados em HOMO de PPy (WANG *et al.*, 2008), como pode ser visto pelo esquema (Fig.9) abaixo.

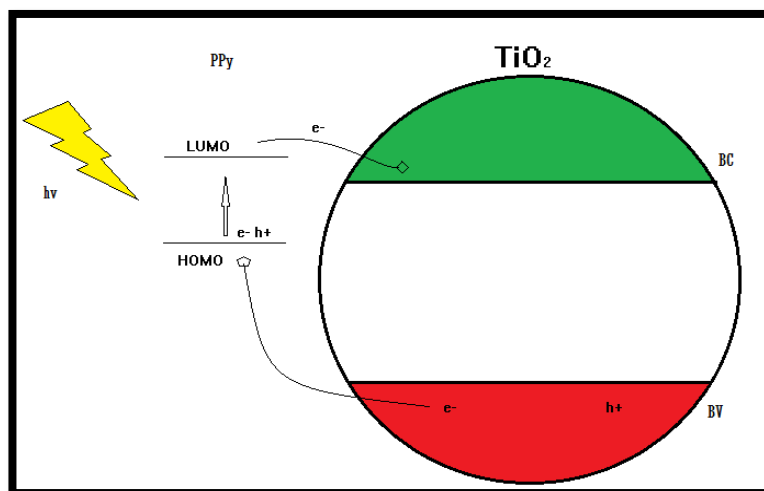


Figura 9 - Processo de transferência eletrônica do LUMO do PPy para a banda de condução do TiO_2 e a recombinação dos pares de elétrons no HOMO do PPy.

Os elétrons foto gerados ativos podem reagir com O_2 para gerar $\cdot\text{O}_2$, e os buracos formados na banda de valência para reagir com OH^- ou H_2O para gerar $\cdot\text{OH}$, no qual estes radicais podem reagir com poluentes permitindo o uso do PPy como fotosensibilizador (WANG *et al.*, 2008).

1.5.2 Compósitos de Polipirrol com Óxido de Zinco

O óxido de zinco (Fig.10) é um semicondutor que também têm recebido muita atenção devido à sua fácil síntese, manuseio e aplicações como um sensor químico e fotocatalisador para a degradação de poluentes ambientais, tais como corantes orgânicos (KHAN *et al.*, 2011).

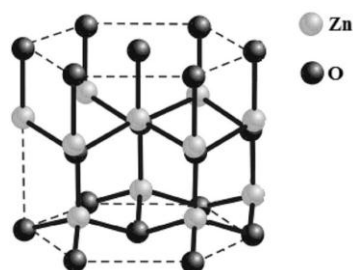


Figura 10 - Estrutura cristalina do óxido de zinco (Fonte: Nascimento, 2015).

Apesar do TiO_2 , na forma anatase com band gap de 3,2 eV, ser universalmente reconhecido como fotocatalisador ativo mais eficiente, o ZnO, no qual apresenta band gap de aproximadamente 3,37 eV, é uma alternativa também adequada, para aplicação em processos fotocatalíticos (ANANDAN *et al.*, 2007).

Recentemente, trabalhos investigam a alta eficiência de ZnO para degradação fotocatalítica, pois além de quebrar os poluentes orgânicos não apenas os remove como no caso de métodos convencionais (precipitação, coagulação, eletrocoagulação, adsorção).

Além do mais, a ação destas propriedades são melhoradas uma vez aplicadas juntamente com polímeros condutores, como o polipirrol (OLARU *et al.*, 2014). A interação de polipirrol e nanopartículas de semicondutores fornecem redução do band gap do composto resultante permitindo a absorção de fótons na região do visível e facilita a fotodegradação de corantes orgânicos.

1.6 Fotocatálise

Com o rápido desenvolvimento da indústria, os problemas ambientais, tais como poluições da água são cada vez mais graves, e atividades fotocatalíticas são consideradas importantes processos para a despoluição ambiental em larga escala (BIAN *et al.*, 2015).

A indústria têxtil é considerada um dos maiores consumidores de água no mundo e as águas residuais geradas no processo é um dos efluentes mais perigosos para o ambiente (Fig.11), dada a possível introdução de poluentes orgânicos nos recursos naturais da água. As tinturas são consideradas as mais perigosas, uma vez que podem reduzir a capacidade fotossintética da biota aquática (LIMA *et al.*, 2012).



Figura 11 - Contaminação de águas naturais por corante orgânico proveniente de indústria têxtil (Fonte: /scientiaestpotentiaplus/rodamina-wt).

Muitos corantes orgânicos tóxicos e carcinogênicos são encontrados em efluentes industriais, aumentando o perigo para a saúde humana. Vários métodos de tratamento de águas têm sido explorados e entre estes métodos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) provaram ser mais eficazes para a degradação de poluentes (MAHADIK *et al.*, 2014).

Por meio da oxidação de reações envolvendo radicais hidroxila, ou outros, gerados a partir de diferentes oxidantes, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) podem contribuir significativamente para a purificação da água.

Nestes processos, o oxigênio e o ozônio são utilizados para gerar espécies reativas capazes de oxidar compostos orgânicos, preferencialmente em dióxido de carbono e água ou, alternativamente, em subprodutos facilmente biodegradáveis (ROCHA *et al.*, 2015).

Ambos os catalisadores homogêneos e heterogêneos, incluindo metais e óxidos de metais, podem ser utilizados para melhorar a eficiência desses POAs (ROCHA *et al.*, 2015). Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos semicondutores catalisadores, geralmente na forma sólida, formando um sistema de mais de uma fase. A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas, e o seu princípio baseia-se na ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial (NOGUEIRA *et al.*, 1998).

Os mecanismos de POAs são geralmente baseados em reações que geram radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e, conseqüentemente, podem reagir não

seletivamente com um composto orgânico. Os radicais de hidroxila são gerados usando um ou mais oxidantes primários, tais como o ozônio, o peróxido de hidrogênio ou oxigênio, e/ou fontes de energia, como radiações ultravioletas, ou por meio de um catalisador, tal como o dióxido de titânio e óxido de zinco (SANSOTERA *et al.*, 2014).

Em particular, semicondutores de óxidos de metais de transição apresentam notáveis propriedades catalíticas na presença de luz UV, sugerindo novas e promissoras aplicações envolvendo a fotocatalise (MAHADIK *et al.*, 2014).

1.6.1 Rodamina B

Com efeitos carcinogênicos, mutagênicos e tóxicos, o corante rodamina B (Fig.12), pertencente ao grupo dos xantenos, é considerado um forte poluente orgânico comum em águas residuais.

Soluções aquosas de RhB mostram uma típica coloração vermelha com tons róseos, e forte absorção no comprimento de onda 555 nm, detectável mesmo em baixas concentrações (ASHRAF *et al.*, 2014; PERSICO *et al.*, 2015; MACEDO *et al.*, 2011).

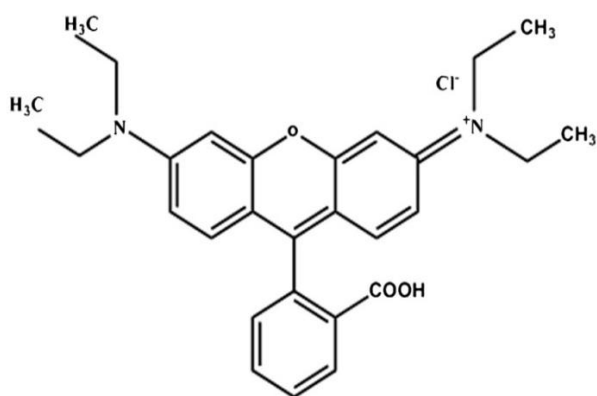


Figura 12 - Estrutura Molecular da rodamina B
(Fonte: PERSICO *et al.*, 2015).

A remoção eficaz de RhB das águas residuais, provenientes de processos industriais, é muito importante para evitar efeitos sobre o ambiente e a saúde humana (FILHO *et al.*, 2000). Na degradação da rodamina B, por ação fotocatalítica, pode haver uma alteração espectral que indica a via de degradação do corante. Desta forma, existem pelo menos duas vias de degradação da RhB: a clivagem na estrutura do cromóforo conjugado e a N-deetilação (NASCIMENTO *et al.*, 2015).

A clivagem é associada com a invariação na posição do pico de absorvância seguido por uma diminuição progressiva na intensidade do pico característico e a N-deetilação caracteriza-se por etapas sucessivas, de deslocamento do picos de absorvância dos fotodegradados (NASCIMENTO, *et al.*, 2016).

1.6.2 Rodamina 6G

A Rodamina 6G (Fig.13), corante altamente tóxico à natureza, com fórmula molecular, $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, apresenta-se em tons avermelhados (ASIRI *et al.*, 2011) e absorção no comprimento de onda na região do visível é em torno de 525 nm.

A presença de Rh6G a longos prazos no meio aquático, causam efeitos indesejáveis ao meio ambiente. Alguns dos poluentes nocivos presentes em resíduos industriais podem ter efeito rápido, ora podem causar insuficiência reprodutiva ou envenenamento agudo (BOKHALE *et al.*, 2014).

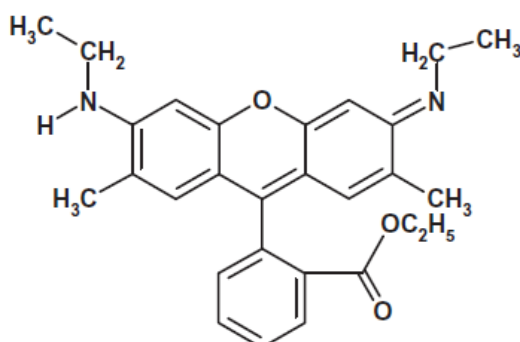


Figura 13 - Estrutura molecular da rodamina 6G

(Fonte: ASIRI *et al.*, 2011).

Assim, a remoção deste poluente dos efluentes aquosos industriais é um importante problema de ordem prática.

1.7 Quimiometria

O presente estudo de fotodegradação dos corantes de rodamina B e rodamina 6G, envolve uma quantidade de variáveis considerável e, a análise estatística dos parâmetros possibilita otimizá-los adequadamente.

A quimiometria é uma área interdisciplinar da química que emprega métodos estatísticos de análise para planejar ou selecionar procedimentos ótimos de medidas e experimentos químicos, bem como para extrair o máximo de informações químicas relevantes analisando dados químicos (FERNANDES *et al.*, 2006). Os métodos multivariados são modelos estatísticos que consideram a análise de muitas variáveis ao mesmo tempo, o que demanda um exame detalhado e rigoroso dos dados (SABINO *et al.*, 2014).

1.7.1 Análise multivariada

Análise Fatorial

Planejar experimentos é definir uma sequência de coletas de dados experimentais para atingir certos objetivos. Entre os métodos de planejamento experimental disponíveis na literatura, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (CUNICO, 2008 *apud* BARROS NETO *et al.*, 1996).

Para executar um planejamento fatorial é necessário inicialmente, especificar os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores (ou as versões, nos casos qualitativos) que serão empregados nos experimentos. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definidos, é um ensaio experimental (MARINHO, 2005 *apud* DEMING, 1981).

Alguns tipos especiais de planejamentos fatoriais são muito úteis no desenvolvimento e melhoria de processos. Um deles é o planejamento com K fatores ($K \in \mathbb{N}$), cada um com dois níveis, que podem ser quantitativos – como valores de temperatura, pressão ou tempo, por exemplo. Geralmente, os níveis de cada fator em um experimento 2^k são chamados de “baixo” e “alto” ou “ausente” e “presente” e podem ser representados por “-” e “+”, ou “0” e “1” ou ainda “-1” ou “+1” respectivamente (BARTOLINI, 2012 *apud* MONTGOMERY, 1991).

Os planejamentos fatoriais 2^k , possuem algumas vantagens, como por exemplo o de proporcionar uma análise simplificada e ser base de muitos planejamentos úteis, como os fatoriais fracionários 2^{k-p} (BARTOLINI, 2012 *apud* MONTGOMERY, 1991). Este planejamento fatorial fornece meios de obter boas estimativas de efeitos principais e de interações de segunda ordem. O mesmo é construído selecionando um subconjunto de tamanho 2^{k-p} de todos os pontos possíveis de um planejamento 2^k e executando a simulação somente para os pontos escolhidos (FILHO, *at al.*, 2006).

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

2.1. Introdução

As técnicas experimentais, utilizadas neste trabalho foram: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de impedância elétrica (EIE), espectroscopia de difração de energia (DRX), Bruner- Emmett- Teller (BET) análise de área superficial e tamanho de poros e espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis).

2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente.

Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (DEDAVID *et al.*, 2007).

O diagrama da Fig.14 mostra os principais componentes de um MEV.

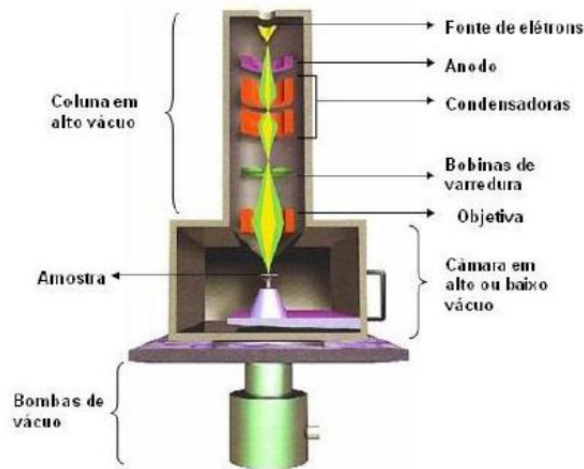


Figura 14 - Esquema de funcionamento do MEV (Fonte: MELO, 2014).

Esses componentes fazem parte de sete sistemas operacionais primários: vácuo, geração de feixe, feixe de manipulação, interação do feixe, detecção de sinal processamento e exibição e registro. Estes sistemas funcionam em conjunto para determinar os resultados e as qualidades de uma micrografia, tais como ampliação, resolução, profundidade de campo, o contraste e brilho (DUNLAP *et al.*, 1997).

Na Fig.15 abaixo é observado o microscópio eletrônico de varredura, utilizado nas caracterizações dos nossos materiais.



Figura 15 - Microscópio eletrônico de varredura.

2.1.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (FTIR) é uma ferramenta versátil aplicada à determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares (HOLLER, 2014).

A radiação no infravermelho faz com que os átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. Essas vibrações são quantizadas e à medida que elas ocorrem, os compostos absorvem energia em regiões específicas da parte do IV do espectro (SOLOMONS, 2000).

Os espectrofotômetros de infravermelho mais avançados (Fig.16) utilizam um procedimento baseado na interferometria para produzir o espectro. Esta técnica é conhecida como espectroscopia de infravermelho com transformações de Fourier (FT-IR) (MENDHAM, 2002).



Figura 16 - Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Shimadzu.

Um espectrômetro de IV (Fig.17) opera pela passagem de um feixe de radiação no IR através de uma amostra e comparando a radiação transmitida através da amostra com aquela transmitida na ausência da amostra. O espectrômetro registra os resultados através da relação entre a absorbância *versus* a frequência ou números de onda (SOLOMONS, 2000).

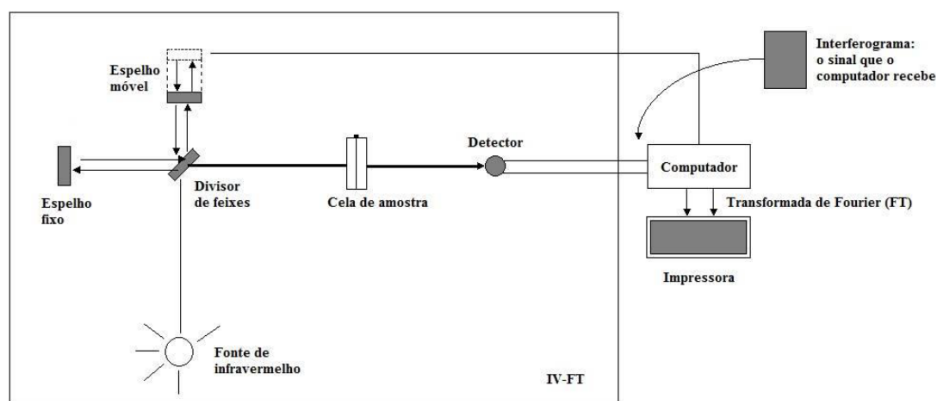


Figura 17- Um diagrama de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Fonte: Nascimento, 2015).

Em suas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem molas minúsculas conectando os átomos. Quando os átomos respondem, estes podem vibrar apenas em determinadas frequências, como se as ligações estivessem “sintonizadas”. Em função disso, os átomos ligados covalentemente tem apenas níveis de energia vibracionais específicos, isto é são, os níveis são quantizados (SOLOMONS, 2000).

2.1.3 Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE)

A espectroscopia de impedância é uma técnica de grande utilidade para áreas de física, físico-química ou ciências dos materiais, que necessitam caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos (CHINAGLIA *et al.*, 2008).

De uma maneira geral, a técnica de medida consiste em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. Vários tipos de estímulos podem ser considerados, no entanto o mais comum ou o procedimento padrão, é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes real (Z') e imaginária (Z'') da impedância complexa em função da frequência. Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material e os dois eletrodos (CHINAGLIA *et al.*, 2008).

Com os equipamentos comerciais disponíveis (Fig.18), essas medidas são feitas automaticamente numa faixa de frequência que vai desde 10 μ Hz até 32 MHz.



Figura 18 - Analisador de impedância Solartron 1260 e interface dielétrica 1296.

Os parâmetros derivados de um espectro de frequência situam-se geralmente em duas categorias: a) aqueles pertinentes ao material em si, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas e b) aqueles pertinentes a uma interface entre o material e o eletrodo, tais como capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão, injeção e acumulação de carga, por exemplo (CHINAGLIA *et al.*, 2008).

Quando passamos de um circuito DC para um circuito AC, a noção de “resistência” como um parâmetro que usualmente se atribui a resistores precisa ser estendida, pois, além dos resistores, capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem de corrente alternada. As resistências que esses elementos se opõem à corrente alternada são denominadas resistências reativas ou reatâncias. Do ponto de vista da energia dissipada, a diferença entre resistência e reatância é que numa resistência a energia é dissipada unicamente na forma de calor enquanto que numa reatância a energia é armazenada em campos elétricos sem que haja necessariamente perdas por calor. A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância (CHINAGLIA *et al.*, 2008).

A impedância pode ser representada em diagramas de vetores e representações complexas, a partir do número complexo $Z(\omega) = Z' + jZ''$ como uma quantidade vetorial que pode ser esboçada em um plano em coordenadas retangulares ou polares como podemos visualizar na Fig.19 (OLIVEIRA, 2012).

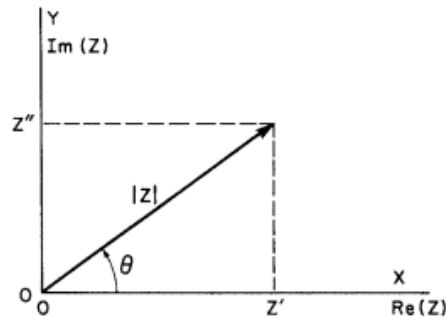


Figura 19 - Diagrama de Nyquist com o fator impedância (Fonte: OLIVEIRA, 2012).

2.1.4 Espectroscopia de Difração de Energia por Raios-X

Entre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação de componentes e estruturas. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (Fig.20) (ALBERTS *et al.*, 2002).



Figura 20 - Difratômetro de raios-X (INEL).

Entre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERTS *et al.*, 2002).

2.1.5 Bruner- Emmett- Teller (BET) - analisador de área superficial

A otimização da eficiência na aplicação de partículas (seja em dispersão líquida ou a seco) começa na superfície. Como as partículas de um sistema possuem tamanhos e formatos diferentes, a área superficial das partículas determinam a extensão de interação entre a partícula e o líquido (ou gás) que a envolve área superficial específica e a distribuição de tamanho de poros de um material, são parâmetros fundamentais para a caracterização de sólidos.

Propriedades tais como a porosidade, força, dureza, permeabilidade, seletividade de separação, à corrosão, resistência à tensão térmica, podem ser diretamente correlacionadas com a estrutura porosa de um material e estas propriedades podem ser facilmente investigadas pela técnica, Bruner- Emmett-Teller (BET) a partir de analisadores de área superficial (Em: <horiba.com/br/scientific/;reoterm.com.br/aplicacoesCaterizacao> acesso em 07 de Outubro de 2015).

Estas análises podem ser feitas empregando-se nitrogênio, sendo o método de adsorção de BET, o procedimento mais utilizado para a determinação da área superficial específica total. Nesse método, o gás passa sobre uma amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77K), sob pressões de até 2 atm e pressões relativas (P/P_0) inferiores a 0,3. O N₂ adsorvido, fisicamente em cada pressão, produz uma alteração na composição de saída, registrada por um detector de condutividade térmica, ligado a um registrador potenciométrico. Ao aquecer a amostra, pela perda de contato do N₂ líquido com a célula de amostragem, o N₂ é dessorvido (sendo a área dos picos proporcional à massa de N₂ dessorvida) e a partir do volume de N₂ obtido no ensaio, determina-se o volume de nitrogênio necessário para

recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada (Em <uff.br/lamate/index.php/bet> acesso em 07 de Outubro de 2015).

2.1.6 Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

Uma variedade de técnicas pode ser usada para monitorar a concentração de um reagente ou produto durante uma reação. Os métodos espectroscópicos, que fazem uso da absorção de luz, são algumas vezes úteis.

Os estudos espectroscópicos de cinética são normalmente realizados com a mistura da reação no comprimento da amostra no espectrômetro. O espectrômetro (Fig.21) é acertado para medir a luz absorvida em um comprimento de onda característico de um dos reagentes ou produtos (BROWN, 2005).



Figura 21- Espectrofotômetro HACH DR 5000.

A Fig. 22 mostra os componentes básicos de um espectrômetro.

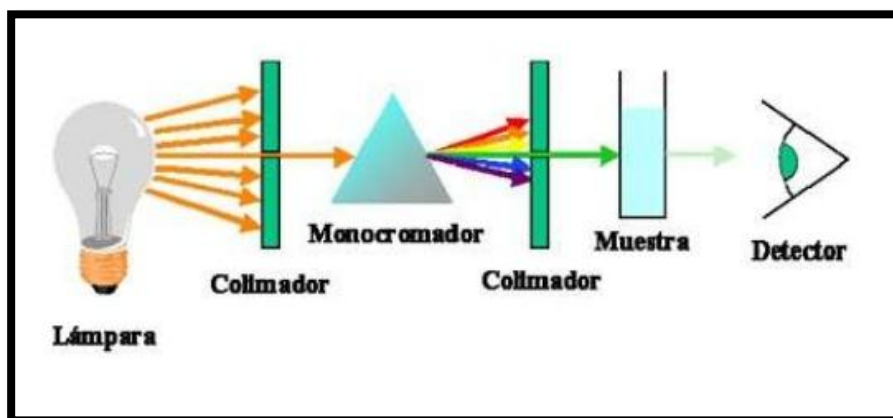


Figura 22- Componentes básicos de um espectrômetro (Fonte: es.slideshare.net/)

O espectrômetro mede a qualidade de luz absorvida pela amostra comparando a intensidade de luz emitida pela fonte com a intensidade de luz que emerge da amostra. À medida que a concentração de um reagente aumenta, a quantidade de luz absorvida pelo reagente aumenta, fazendo com que menos luz atinja o detector (BROWN, 2005)

Objetivos:

- Analisar a influência de seis variáveis, incluindo três surfactantes, tempo de reação, intensidade do campo elétrico e concentração do pirrol na morfologia e propriedades elétricas de matrizes ramificadas de polipirrol.
- Identificar a influência dos compósitos ramificados de PPy+TiO₂, PPy+ZnO e PPy+TiO₂+ZnO na fotodegradação dos corantes orgânicos, rodamina B e rodamina 6G.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Compósitos Ramificados de Polipirrol

3.1.2 Preparação das Amostras Ramificadas de Polipirrol

Os métodos multivariados no qual consideram-se a correlação entre muitas variáveis analisadas simultaneamente, permitem a extração de uma quantidade muito maior de informações (SENNA *et al.*, 1999).

A partir deste contexto, na presente investigação, foram inicialmente preparadas sessenta e quatro amostras de matrizes ramificadas de polipirrol, utilizando combinações possíveis de baixos (↓) e altos (↑) valores de seis parâmetros. Três surfactantes, nos quais foram, dodecilsulfato de sódio (SDS), brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) e dodecilbenzeno-sulfonato de sódio (DBSA), tempo de reação, intensidade do campo elétrico e concentração do pirrol, como segue na Tabela 1.

Tabela 1- Descrição dos parâmetros utilizados na síntese das matrizes poliméricas de polipirrol.

Parâmetros	Descrição
a	DBSA
b	nível de tensão
c	tempo de reação
d	concentração de pirrol
e	SDS
f	CTAB

Os reagentes, utilizados para a síntese das matrizes ramificadas de polipirrol, dodecilsulfato de sódio - SDS (Aldrich), brometo de cetil trimetilamônio – CTAB (Aldrich), e dodecilbenzeno-sulfonato de sódio – DBSA (Aldrich), foram utilizados como recebidos, enquanto que o monômero pirrol (Aldrich) foi destilado antes do uso.

As matrizes ramificadas de polipirrol foram sintetizadas a partir de processo eletroquímico, no qual foi utilizado uma montagem experimental consistindo de um béquer de 20 mL, contendo um cátodo, eletrodo circular de 25 mm de diâmetro (stub de microscopia eletrônica) imerso em solução. Já o ânodo, um fio de cobre, foi posicionado verticalmente interface ar/liquido no centro do cátodo, de acordo ao esquema representado na Fig 23.



Figura 23 - Montagem experimental para síntese eletroquímica do polipirrol ramificado.

As soluções utilizadas para a eletropolimerização das matrizes de polipirrol, foram preparadas a partir de combinações, entre altas e baixas concentrações dos parâmetros apresentados na Tabela 2 e identificados pelas letras **a**, **b**, **c**, **d**, **e** e **f**.

Tabela 2 - Descrição dos níveis dos seis parâmetros utilizados na preparação das amostras.

Parâmetros	Unidade	Nível (↓)	Nível (↑)
DBSA	a	0 μMolL^{-1}	50 μMolL^{-1}
Nível de tensão	b	4,5 V	9,0V
Tempo de reação	c	30 min	60 min
Concentração de pirrol	d	50 μM	310 μMolL^{-1}
SDS	e	25 μMolL^{-1}	125 μMolL^{-1}
CTAB	f	12,5 μMolL^{-1}	300 μMolL^{-1}

A descrição completa das amostras preparadas com uma possível combinação dos seis parâmetros (variação de baixo e alto nível) correspondentes a **a**, **b**, **c**, **d**, **e**, e **f** é observada na Tabela 3.

Tabela 3 - Descrição das amostras preparadas com uma possível combinação de seis parâmetros (**a**- concentração de DBSA, **b** - nível de tensão, **c** - tempo de reação, **d** - concentração de pirrol, **e** - concentração do SDS, e **f** – concentração de CTAB).

<i>Nome da amostra</i>							
<i>Nível correspondente (a, b, c, d, e e f)</i>							
<i>l</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>bc</i>	<i>bd</i>
↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↓ ↑ ↓ ↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↑ ↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓ ↑ ↓ ↓	↓ ↓ ↓ ↓ ↑ ↓	↓ ↓ ↓ ↓ ↑ ↑	↓ ↑ ↑ ↓ ↓ ↓	↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↓
<i>be</i>	<i>bf</i>	<i>cd</i>	<i>ce</i>	<i>cf</i>	<i>de</i>	<i>df</i>	<i>ef</i>
↓ ↑ ↓ ↓ ↓ ↓	↓ ↑ ↓ ↓ ↓ ↑	↓ ↓ ↑ ↑ ↓ ↓	↓ ↓ ↑ ↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓ ↓ ↑ ↑	↓ ↓ ↑ ↑ ↓ ↓	↓ ↓ ↓ ↑ ↓ ↑	↓ ↓ ↓ ↑ ↑ ↑
<i>bcd</i>	<i>bce</i>	<i>bcf</i>	<i>bde</i>	<i>bdf</i>	<i>bef</i>	<i>cde</i>	<i>cdf</i>
↓ ↑ ↑ ↑ ↓ ↓	↓ ↑ ↑ ↓ ↑ ↓	↓ ↑ ↑ ↓ ↓ ↑	↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↓	↓ ↓ ↓ ↓ ↑ ↑	↓ ↓ ↓ ↑ ↑ ↑	↓ ↓ ↑ ↑ ↑ ↓	↓ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑
<i>cef</i>	<i>def</i>	<i>bcde</i>	<i>bcdf</i>	<i>bcef</i>	<i>bdef</i>	<i>cdef</i>	<i>bcdef</i>
↓ ↓ ↓ ↓ ↑ ↑	↓ ↓ ↓ ↑ ↑ ↑	↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓	↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↓ ↓ ↓ ↓ ↑ ↑	↓ ↓ ↓ ↑ ↑ ↑	↓ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑
<i>a</i>	<i>ab</i>	<i>ac</i>	<i>ad</i>	<i>ae</i>	<i>af</i>	<i>abc</i>	<i>abd</i>
↑ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↑ ↑ ↓ ↓ ↓ ↓	↑ ↓ ↑ ↓ ↓ ↓	↑ ↓ ↓ ↑ ↓ ↓	↑ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	↑ ↓ ↓ ↓ ↑ ↑	↑ ↑ ↑ ↓ ↓ ↓	↑ ↑ ↓ ↓ ↓ ↓
<i>abe</i>	<i>abf</i>	<i>acd</i>	<i>ace</i>	<i>acf</i>	<i>ade</i>	<i>adf</i>	<i>aef</i>
↑ ↑ ↓ ↓ ↓ ↓	↑ ↑ ↓ ↓ ↓ ↑	↑ ↓ ↑ ↑ ↓ ↓	↑ ↓ ↑ ↓ ↓ ↓	↑ ↓ ↓ ↓ ↑ ↑	↑ ↓ ↑ ↑ ↓ ↓	↑ ↓ ↓ ↑ ↓ ↑	↑ ↓ ↓ ↑ ↑ ↑
<i>abcd</i>	<i>abce</i>	<i>abcf</i>	<i>abde</i>	<i>abdf</i>	<i>abef</i>	<i>acde</i>	<i>acdf</i>
↑ ↑ ↑ ↑ ↓ ↓	↑ ↑ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↑ ↑ ↓ ↓ ↑	↑ ↓ ↓ ↑ ↑ ↓	↑ ↑ ↓ ↓ ↑ ↑	↑ ↑ ↓ ↓ ↑ ↑	↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↓	↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑
<i>acef</i>	<i>adef</i>	<i>abcde</i>	<i>abcdf</i>	<i>abcef</i>	<i>abdef</i>	<i>acdef</i>	<i>abcdef</i>
↑ ↓ ↓ ↓ ↑ ↑	↑ ↓ ↓ ↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑ ↑ ↓ ↓	↑ ↑ ↑ ↑ ↓ ↑	↑ ↑ ↑ ↓ ↑ ↑	↑ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑	↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

A identificação de cada letra específica para uma amostra, indica que o parâmetro correspondente assume valor máximo. Por exemplo, a amostra **ade** foi preparada utilizando concentração máxima de DBSA (**a**) pirrol (**d**) e SDS (**e**).

Seguindo as combinações estabelecidas entre as variáveis mostradas na Tabela 3, para cada amostra foi preparada uma solução de 17 mL dos surfactantes e em seguida introduzidos o monômero de pirrol, que foi mantido sob agitação durante 1 minuto, até completa dispersão do material e em seguida introduzida no reator eletroquímico (Fig 24).



Figura 24 - Esquema representativo do processo eletroquímico das matrizes ramificadas de polipirrol.

Entre intervalos fixos de tempo (segundo a Tabela 2), um campo elétrico foi estabelecido entre os eletrodos, gerando a migração dos monômeros de pirrol para o ânodo (fio de cobre, posicionado verticalmente interface ar/líquido) no qual ocorreu a progressiva polimerização do polipirrol (Fig. 25).



Figura 25 - Esquema representativo do processo eletroquímico das matrizes ramificadas de polipirrol.

Posteriormente os agregados de polipirrol (Fig. 26) são lavados com água deionizada e secos a 60°C durante uma hora.



Figura 26 - Matriz ramificada de polipirrol.

3.2 Síntese das Amostras Ramificadas de PPy+TiO₂, PPy+ZnO e PPy+TiO₂+ZnO

Sabe-se que compósitos poliméricos dopados com materiais inorgânicos apresentam características e funcionalidades que não estão presentes nos mesmos quando sozinhos. Polímeros/materiais inorgânicos, possuem maior fotoestabilidade e aprimoramento da transferência de elétrons, o que permite diversas aplicações importantes (OLIVEIRA, 2012).

Neste trabalho, foi explorada a ação de compósitos ramificados de PPy+TiO₂, PPy+ZnO e PPy+TiO₂+ZnO na fotodegradação da rodamina B e 6G, obtidos por diferentes combinações de sínteses. Cada sistema apresenta um nível fixo (0,02 gL⁻¹) de semicondutor em sua matriz polimérica. Desta forma, buscou-se identificar a influência destes sistemas na fotodegradação destes corantes orgânicos.

Os reagentes óxido de zinco (Aldrich) e dióxido de titânio (Aldrich), rodamina B e 6G (Vetec), foram utilizados como recebidos, enquanto o pirrol (Aldrich) foi destilado antes da utilização.

As sínteses das matrizes ramificadas de polipirrol dopadas com os semicondutores TiO₂ e ZnO foram realizadas de forma semelhante ao procedimento descrito anteriormente.

Foi inicialmente preparada uma dispersão de 1000 mL de TiO₂, com uma massa de 0,02 g. Para completa dispersão das nanopartículas do semicondutor, este sistema foi sonicado e posteriormente em uma alíquota de 50 mL, foram adicionados os surfactantes, brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) (Aldrich), e dodecilbenzeno sulfonato de sódio – DBSA (Aldrich), em uma concentração de 50 µMolL⁻¹ e 300 µMolL⁻¹, respectivamente.

Em seguida em uma alíquota de 17 mL da solução, semicondutor e surfactante, foi adicionado o monômero pirrol na solução, seguido de um período adicional de um minuto de agitação. Após este passo, a solução foi transferida para o reator de síntese eletroquímica, estabelecida durante uma hora com uma tensão externa de 9 V. O material resultante foi lavado com água e secou-se a 60° C durante uma hora. O mesmo procedimento foi realizado para síntese das matrizes poliméricas dopadas com ZnO e TiO₂+ZnO.

Neste trabalho, foram realizados experimentos de fotodegradação com uma combinação de seis sistemas, como descritos na Tabela 4, nos quais pode-se explorar a ação dos compósitos fotocatalisantes ramificados de PPy+TiO₂, PPy+ZnO e PPy+TiO₂+ZnO na fotodegradação de rodamina B e rodamina 6G.

Tabela 4-Sistemas de RhB e Rh6G com os semicondutores TiO₂ e ZnO.

Sistemas	Corantes (1 µMolL⁻¹)	Semicondutores (0,02 gL⁻¹)
1	Rodamina B	TiO ₂
2	Rodamina B	ZnO
3	Rodamina 6G	TiO ₂
4	Rodamina 6G	ZnO
5	Rodamina B	TiO ₂ e ZnO
6	Rodamina 6G	TiO ₂ e ZnO

Para determinar o estudo da fotodegradação dos corantes orgânicos, rodamina B e rodamina 6G, 14 mg do compósito de polipirrol+semicondutor (com massa de 0,02 g de semicondutor) foram imersos em 5 mL de solução aquosa dos corantes, a uma concentração de $1 \mu\text{MolL}^{-1}$. A exposição da solução a luz branca foi estabelecida com o uso de lâmpada halogênea (60 W) e porções da solução (3,5 mL) foram removidas do reator em um intervalo fixo de 30 min e analisados em termos de absorbância.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Compósitos Ramificados de Polipirrol

Como descrito no capítulo anterior, a proposta para o estudo dos efeitos principais e os efeitos entre as interações das seis variáveis: três surfactantes, dodecilsulfato de sódio (SDS), brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) e dodecilbenzeno-sulfonato de sódio (DBSA), tempo de reação, intensidade do campo elétrico e concentração do pirrol, na formação das matrizes ramificadas de polipirrol, foi inicialmente realizado a partir de um planejamento fatorial multivariado com combinações em dois níveis, baixos (\downarrow) e altos (\uparrow) destes, parâmetros.

Obtivemos sessenta e quatro repostas a partir das combinações das variáveis que foram codificadas pelas letras **a**, **b**, **c**, **d**, **e**, e **f**, conforme pode ser observado detalhadamente na Tabela 5 e na Fig. 28, no qual, apresenta visualmente todas as amostras sintetizadas.

Tabela 5 - Descrição das combinações de parâmetros e suas respectivas repostas

Código	Concentrações dos componentes						Resposta massa (mg)
	DBSA a ($\mu\text{.MolL}^{-1}$)	Tensão b (V)	Tempo c (min)	Py d ($\mu\text{.MolL}^{-1}$)	SDS e ($\mu\text{.MolL}^{-1}$)	CTAB f ($\mu\text{.MolL}^{-1}$)	
i	0	4,5	30	50	25	12,5	13
f	0	4,5	30	50	25	300	0
e	0	4,5	30	50	125	12,5	3
ef	0	4,5	30	50	125	300	2
d	0	4,5	30	310	25	12,5	0
df	0	4,5	30	310	25	300	3
de	0	4,5	30	310	125	12,5	19
def	0	4,5	30	310	125	300	39
c	0	4,5	60	50	25	12,5	11

Código	Concentrações dos componentes						Resposta massa (mg)
	DBSA a ($\mu\text{.MolL}^{-1}$)	Tensão b (V)	Tempo c (min)	Py d ($\mu\text{.MolL}^{-1}$)	SDS e ($\mu\text{.MolL}^{-1}$)	CTAB f ($\mu\text{.MolL}^{-1}$)	
cf	0	4,5	60	50	25	300	4
ce	0	4,5	60	50	125	12,5	7
cef	0	4,5	60	50	125	300	12
cd	0	4,5	60	310	25	12,5	12
cdf	0	4,5	60	310	25	300	6
cde	0	4,5	60	310	125	12,5	29
cdef	0	4,5	60	310	125	300	32
b	0	9,0	30	50	25	12,5	15
bf	0	9,0	30	50	25	300	13
be	0	9,0	30	50	125	12,5	15
bef	0	9,0	30	50	125	300	6
bd	0	9,0	30	310	25	12,5	25
bdf	0	9,0	30	310	25	300	25
bde	0	9,0	30	310	125	12,5	176
bdef	0	9,0	30	310	125	300	89
bc	0	9,0	60	50	25	12,5	58
bcf	0	9,0	60	50	25	300	78
bce	0	9,0	60	50	125	12,5	46
bcef	0	9,0	60	50	125	300	42
bcd	0	9,0	60	310	25	12,5	65
bcdf	0	9,0	60	310	25	300	89
bcde	0	9,0	60	310	125	12,5	2463
bcdef	0	9,0	60	310	125	300	2194
a	50	4,5	30	50	25	12,5	10
af	50	4,5	30	50	25	300	2
ae	50	4,5	30	50	125	12,5	19
aef	50	4,5	30	50	125	300	4
ad	50	4,5	30	310	25	12,5	21
adf	50	4,5	30	310	25	300	25

Código	Concentração dos componentes						Resposta massa (mg)
	DBSA a ($\mu\text{.MolL}^{-1}$)	Tensão b (V)	Tempo c (min)	Py d ($\mu\text{.MolL}^{-1}$)	SDS e ($\mu\text{.MolL}^{-1}$)	CTAB f ($\mu\text{.MolL}^{-1}$)	
ade	50	4,5	30	310	125	12,5	71
adef	50	4,5	30	310	125	300	69
ac	50	4,5	60	50	25	12,5	25
acf	50	4,5	60	50	25	300	5
ace	50	4,5	60	50	125	12,5	8
acef	50	4,5	60	50	125	300	16
acd	50	4,5	60	310	25	12,5	30
acdf	50	4,5	60	310	25	300	79
acde	50	4,5	60	310	125	12,5	50
acdef	50	4,5	60	310	125	300	209
ab	50	9,0	30	50	25	12,5	14
abf	50	9,0	30	50	25	300	12
abe	50	9,0	30	50	25	12,5	23
abef	50	9,0	30	50	25	300	9
abd	50	9,0	30	310	25	12,5	126
abdf	50	9,0	30	310	25	300	122
abde	50	9,0	30	310	125	12,5	207
abdef	50	9,0	30	310	125	300	277
abc	50	9,0	60	50	25	12,5	65
abcf	50	9,0	60	50	25	300	44
abce	50	9,0	60	50	125	12,5	54
abcef	50	9,0	60	50	125	300	28
abcd	50	9,0	60	310	25	12,5	84
abcdf	50	9,0	60	310	25	300	163
abcde	50	9,0	60	310	125	12,5	2638
abcdef	50	9,0	60	310	125	300	2105

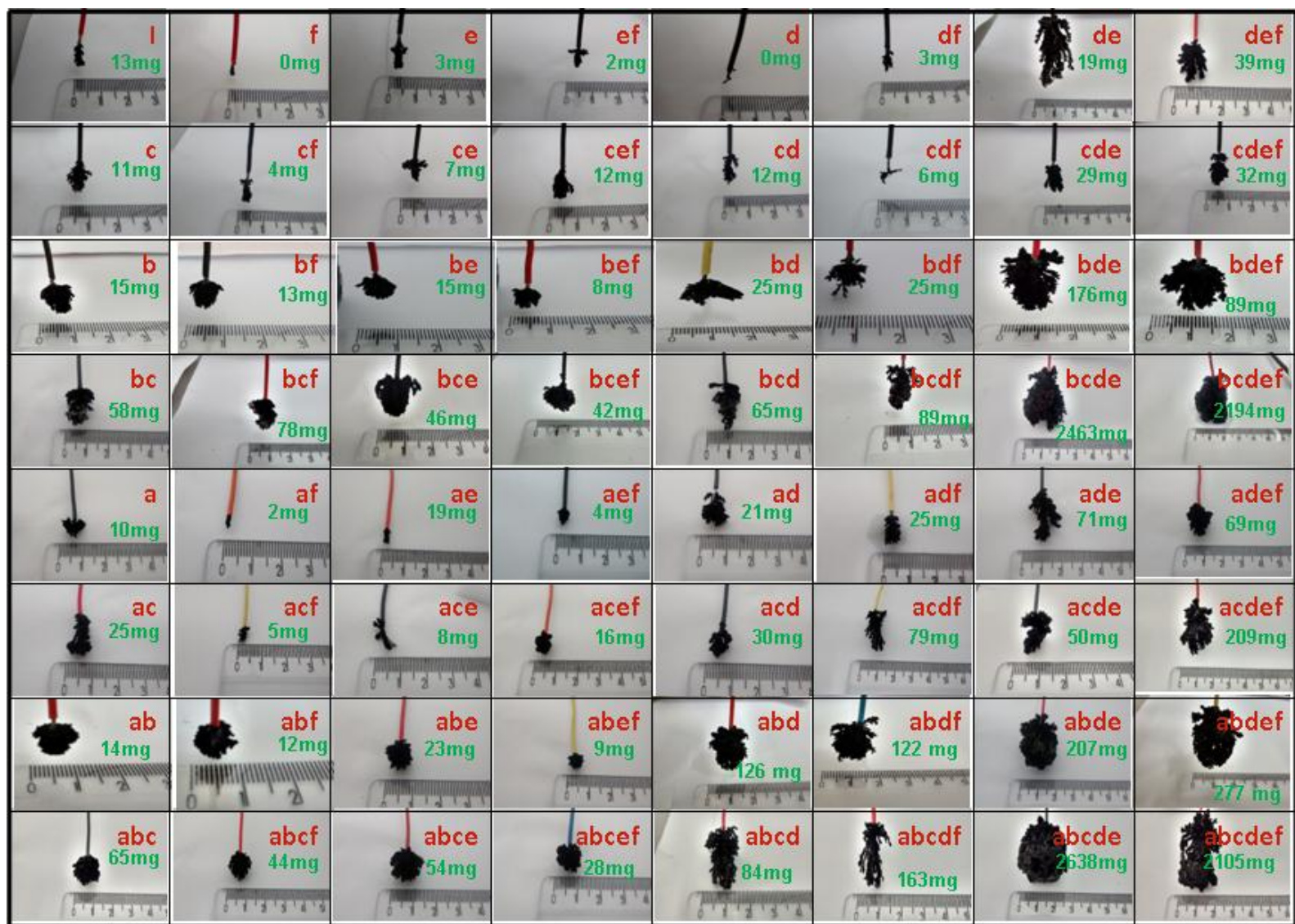


Figura 27 - Matrices ramificadas de polipirrol.

Para caracterizar os efeitos de todos os parâmetros na síntese das amostras com alto grau de semelhança, a consideração isolada de uma única informação não possibilita obter resultados satisfatórios. Entretanto, considerando as informações obtidas a respeito de uma amostra, ou seja, se a influência de todas as variáveis forem consideradas, será possível caracterizar os efeitos das variáveis simultaneamente (FERNANDES, 2006), em relação a otimização das sínteses das matrizes ramificadas de PPy.

Em amostras com alto grau de semelhança, a simples análise visual não possibilita extrair informações relevantes, uma vez que as diferenças são sutis (FERNANDES, 2006). Portanto, com o intuito de filtrarmos os números de ensaios e trabalharmos com os menores números de amostras, que de fato possuem uma influência positiva, resultado da otimização dos parâmetros nas sínteses, foram analisadas a importância de parâmetros (IP) de um determinado parâmetro do grau de polimerização, no qual foi medida a partir do peso resultante das amostras, usando a média das diferenças entre o peso das amostras preparadas, com maior e o menor valor de cada parâmetro.

Inicialmente foram analisadas os resultados de influência de cada componente, com base nos efeitos de interações entre dois fatores e efeitos entre três ou mais fatores, no grau de polimerização das matrizes ramificadas de polipirrol. Os resultados são mostrados na Fig. 28.

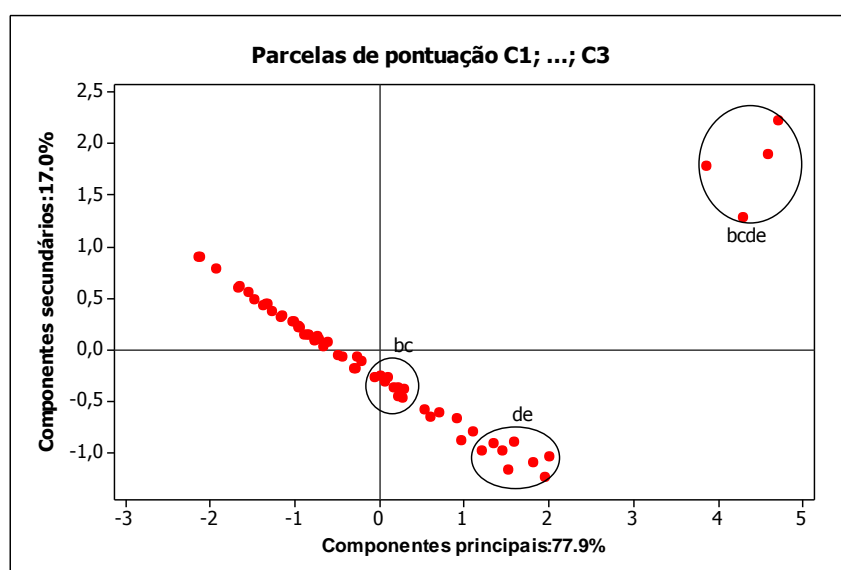


Figura 28 - Gráfico de probabilidade de dispersão.

Observa-se a partir deste gráfico, que há um grande número de efeitos de interações entre dois fatores ao redor do zero e quatro efeitos **b**, **c**, **d** e **e** (tensão, tempo de reação, concentração do monômero pirrol e surfactante SDS, respectivamente) em destaque, no qual exercem uma influência de 17 % e 77,9 %, respectivamente, o que nos mostra que as combinações isoladas entre dois parâmetros são menos significantes sobre os efeitos de polimerização das amostras.

Enquanto que os parâmetros **b**, **c**, **d** e **e** contribuíram positivamente para a produção de amostras poliméricas, mostrando por outro lado que os parâmetros **a** e **f** (surfactantes DBSA e CTAB, respectivamente) são parâmetros menos representativos na otimização da produção polimérica das matrizes, como pode ser resumido na Fig. 29.

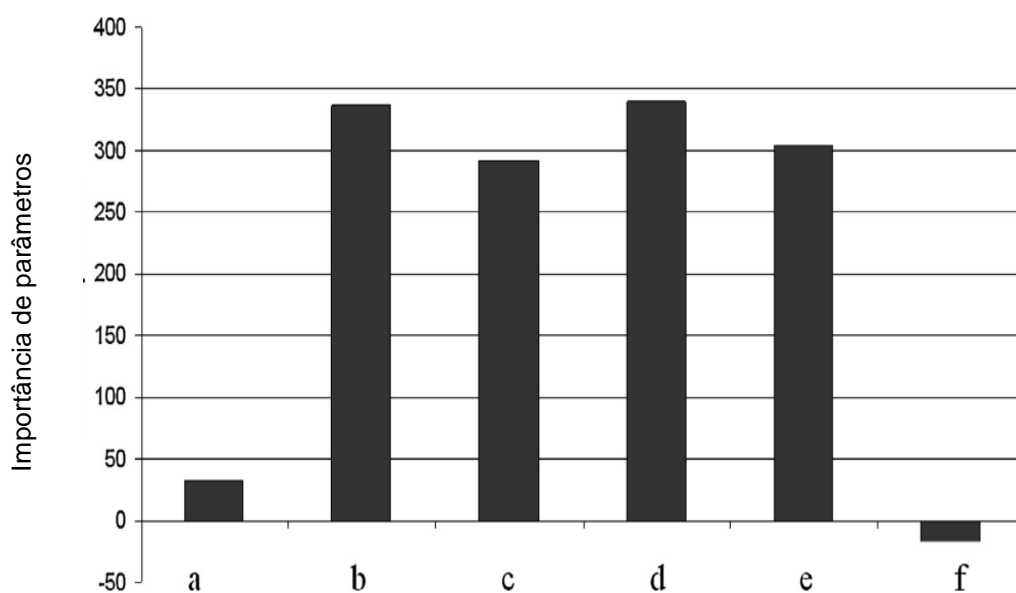


Figura 29 - Importância dos parâmetros de condições de preparação do grau de polimerização.

Portanto, podemos observar que todos os parâmetros dos efeitos principais combinados simultaneamente em seus mais altos níveis contribuem de forma positiva, induzindo-se a formação de estruturas com bom rendimento de polímero. Em adição, as interações parciais entre duas ou três variáveis são desprezíveis, o que provoca uma dispersão entre os efeitos.

4.2 Caracterizações dos Compósitos Ramificados de Polipirrol

A influência dos parâmetros nas estruturas das amostras foram analisadas morfologicamente e são mostradas nas imagens de MEV das Figuras 30 a 33.

Amostra **bd** (Fig.31) (baixa concentração dos três surfactantes diferentes, alta tensão e alta concentração de pirrol) é caracterizada por uma elevada concentração de grãos enquanto que a amostra **bdf** (Fig. 32) (elevada concentração de CTAB em relação à amostra **bd**) demonstra razoável grau de porosidade, é uma estrutura aberta, ramificada e de elevada área superficial e baixo peso.

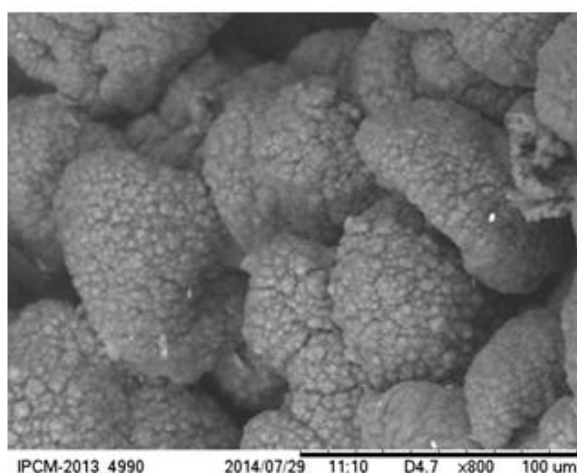


Figura 30 - Micrografia da amostra **bd** (máximo de nível de tensão e concentração de pirrol).

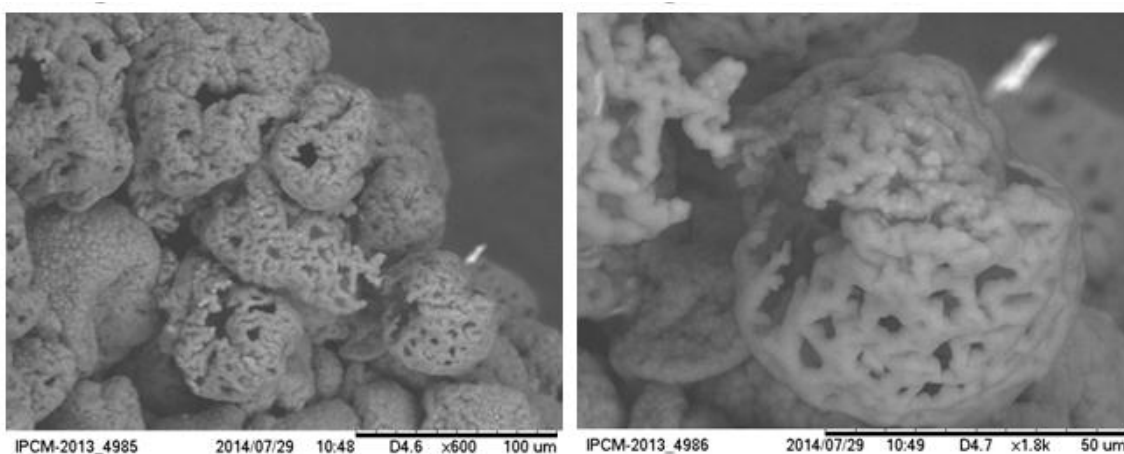


Figura 31 – Micrografia da amostra **bdf** (máximo no nível de tensão, pirrol e concentração de CTAB).

A influência do SDS na morfologia das amostras (Fig. 33) (a partir da comparação entre as amostras **bd** e **bde**) pode ser caracterizada por uma redução no grau de rugosidade dos grãos e, como esperado, a amostra **bdef** (Fig. 34) (mútua inclusão de CTAB e SDS) apresenta um grau intermediário de rugosidade, em comparação com amostras **bdf** (grau máximo de rugosidade) e **bde** (grau mínimo de rugosidade).

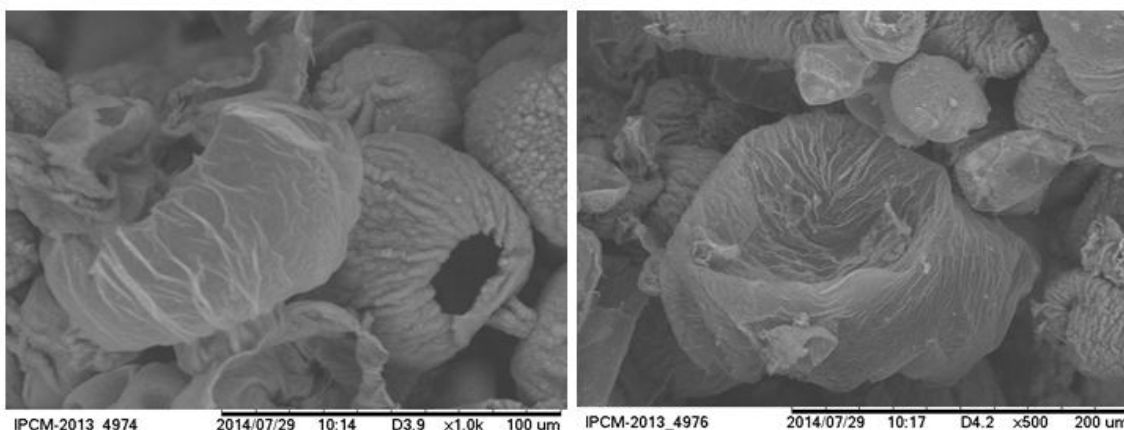


Figura 32 – Micrografia da amostra **bde** (máximo no nível de tensão, pirrol e concentração de SDS).

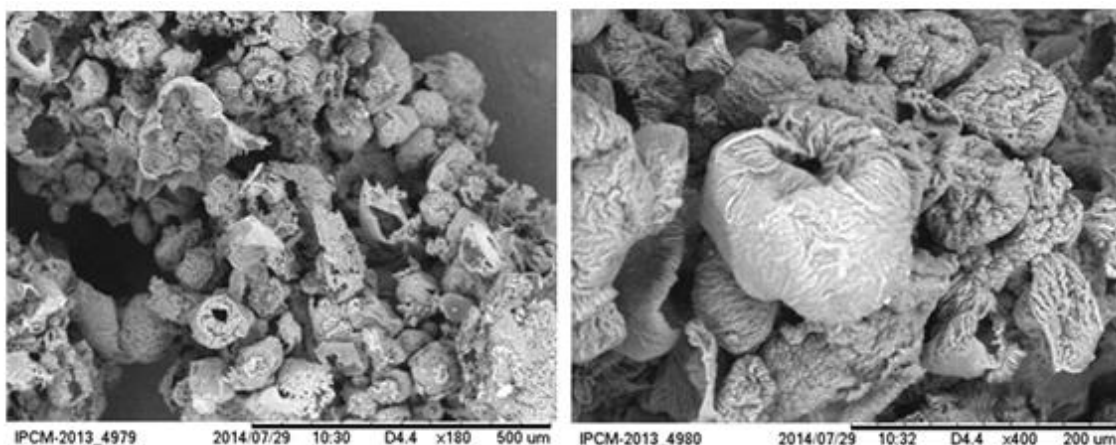


Figura 33 - Micrografia da amostra **bdef** (máximo em nível de tensão, pirrol, CTAB e concentração).

É importante ressaltar que de acordo as imagens de MEV o parâmetro **f** (CTAB), possui baixa importância na otimização polimérica, uma vez que são relatadas, influências negativas do CTAB na produção do polipirrol.

A influência de surfactantes na estrutura do material resultante foi caracterizada por espectro de FTIR e para efeito de comparação, foi estudada a resposta de surfactantes isolados e combinados com os polímeros (utilizando alto nível de concentração para cada um, como definido anteriormente).

Espectros de FTIR dos diferentes sistemas (Fig. 34) são caracterizados por picos típicos de polipirrol. Vibrações de alongamentos de nitrogênio no anel do pirrol N-H, C=C, C-N e vibrações de alongamento de C-H são observadas nos planos de vibrações das bandas a 3450, 1543, 1463 e 1030 cm^{-1} respectivamente, em uma indicação de que razoáveis graus de polimerização são estabelecidos em todas as amostras (HAZARIKA *et al.*, 2013; HAN *et al.*, 2005; UPADHYAY *et al.*, 2013).

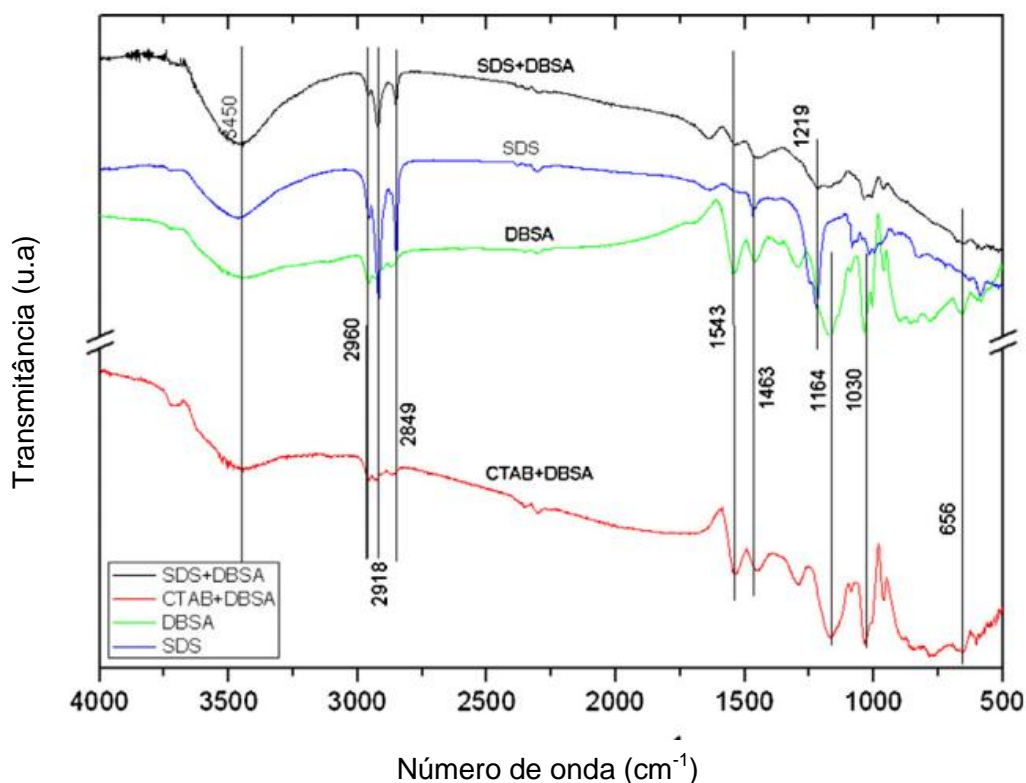


Figura 34 - FTIR das amostras de PPY+SDS+DBSA, PPY+SDS, PPY+DBSA, PPY+CTAB+DBSA.

Picos a 2918 e 2849 cm^{-1} são atribuídos ao modo de vibração de alongamento de metileno na estrutura de PPy, como dos dopantes SDS e DBSA na estrutura do PPy (XING *et al.*, 2007).

Picos em 656 cm^{-1} caracterizam vibração típica de DBSA (HAZARIKA *et al.* 2013), enquanto um forte pico em 1164 cm^{-1} caracteriza o estado de dopagem de polipirrol (HAN *et al.*, 2005). Como se pode observar, estes picos são claramente identificados em amostras com inclusão de DBSA durante a síntese, como um resultado de nível de dopagem induzida por aditivo.

Caracterizações elétricas das matrizes poliméricas (mostrada no diagrama Nyquist, Fig. 35) de acordo com os dados de espectros de FTIR, indicam que DBSA age como um eficiente dopante, proporcionando redução no nível de impedância.

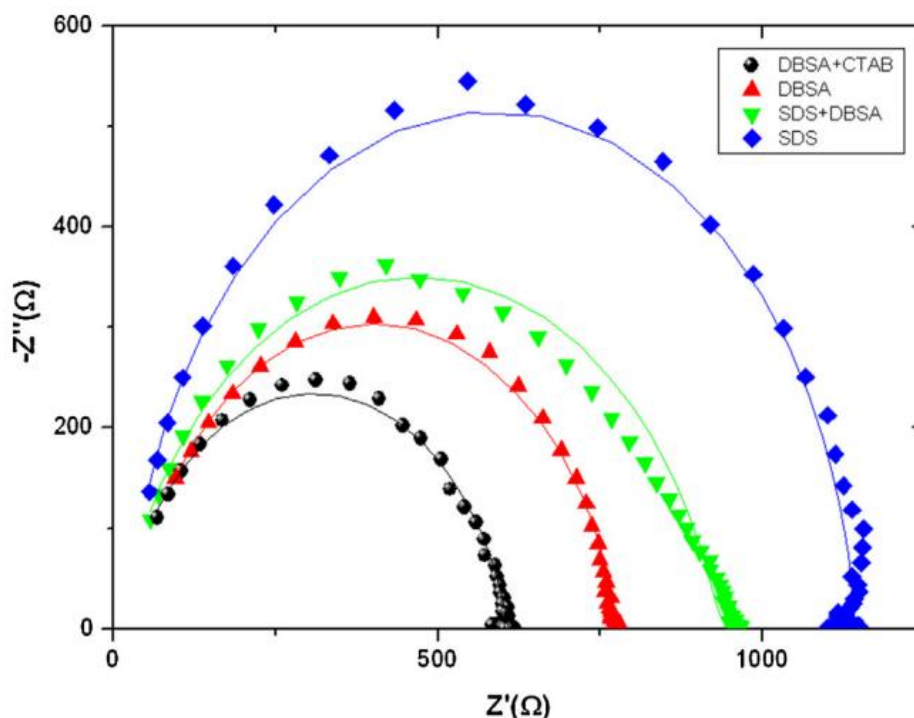


Figura 35 - Diagrama de RX de amostras PPy+CTAB + DBSA, PPy+DBSA, PPy+SDS+DBSA e PPy+SDS.

O ajuste dos dados experimentais (linhas da Fig. 36) indicam que o valor mais elevado de resistência de transferência de carga é estabelecido para a amostra PPy+SDS. A incorporação de DBSA (amostra de PPy+DBSA+SDS) proporciona uma redução no diâmetro do semicírculo, característica no

diagrama de Nyquist, devido ao efeito de dopagem induzida por incorporação de agentes tensoativos mútuos. Além disso, a inclusão de CTAB e DBSA (amostra PPy+CTAB+DBSA) resulta em um material com menor resistência de transferência de carga, devido à associação de elevado grau de porosidade induzida por CTAB e efeito de dopagem do DBSA em polipirrol.

4.3 Caracterização dos Compósitos de PPy+TiO₂, PPy+ZnO e PPy+TiO₂+ZnO

De modo a determinar a ação dos compósitos de polipirrol/semicondutor, na fotodegradação dos corantes orgânicos, 14 mg deste polímero foi imerso em solução aquosa dos corantes de rodamina B e 6G e sob excitação contínua de luz branca, monitoradas entre intervalos fixos de 30 min a partir da absorbância do corante resultante da solução aquosa (Fig. 36).



Figura 36 - Fotodegradação da rodamina 6G e rodamina B.

Com base nos resultados, o compósito PPy+DBSA+CTAB foi considerado como a matriz mais adequada para a incorporação de semicondutores, devido à associação da resposta elétrica superior e o alto grau de polimerização.

Em comparação aos polímeros sintetizados quimicamente, a partir da técnica BET, Teoria de Adsorção Multimolecular, foi realizada a análise de disposição espacial em uma das amostras ramificadas de polipirrol/semicondutor, dopado com TiO₂, em duas diferentes concentrações 0,02 gL⁻¹ e 2 gL⁻¹. Os valores correspondentes de área e superfície, (BET) e largura de poro média de adsorção, encontram-se resumidos na Tabela, 6.

Tabela 6- Área superficial BET de compósitos.

Amostra	Área de superfície BET de amostra (m ² g ⁻¹)	Adsorção de poro médio Largura (Å)
PPy+DBSA+CTAB	97,38	39,52
PPy+DBSA+CTAB+TiO ₂ (0,02 gL ⁻¹)	88,73	42,34
PPy+DBSA+CTAB+TiO ₂ (2 gL ⁻¹)	51,99	42,92

Como podemos ver, o polipirrol ramificado apresenta área de superfície superior (97,38 m²g⁻¹) em comparação com os valores divulgados para o polipirrol sintetizados quimicamente (24,4 m²g⁻¹) (OLIVEIRA *et.al.*, 2013). A incorporação de nanopartículas de semicondutores ocorre com a introdução em cavidades disponíveis das estruturas ramificadas. Como resultado, o aumento na área de superfície é estabelecido com a diminuição da concentração do semicondutor (88,73 m².g⁻¹ para 0,02gL⁻¹ de TiO₂).

As matrizes poliméricas fotocatalisadoras foram caracterizadas morfologicamente e descritas como seguem nas Figuras 37 a 42. As imagens de MEV PPy+TiO₂, PPy+ZnO e PPy+TiO₂+ZnO seguidas com imagens de MEV com EDS das Figuras 37, 39 e 41 respectivamente, pontos coloridos indicam a presença de TiO₂ e ZnO e revelam uma distribuição dos semicondutores TiO₂ e ZnO na matriz, sendo comprovada a presença dos elementos pela espectroscopia de dispersão de energia por raios- X (EDX).

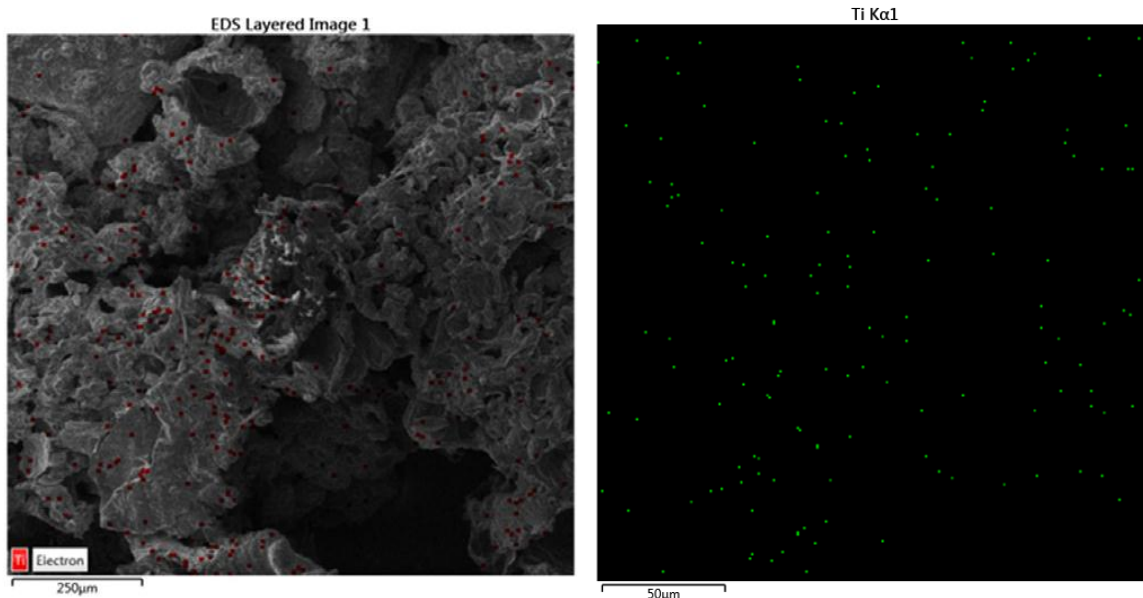


Figura 37- Micrografia com EDS de PPy+TiO₂

Dados dos raios-X (Fig. 38) do material resultante, PPy+TiO₂, mostra uma banda larga de cerca de $2\theta = 20^\circ$ atribuídos ao comportamento amorfo puro de polipirrol (BABAZADEH, *et al.* 2012) e picos acentuados identificados de acordo ao cartão JCPDS #89-4921, que são atribuídos a assinatura característica do dióxido de titânio (anatase).

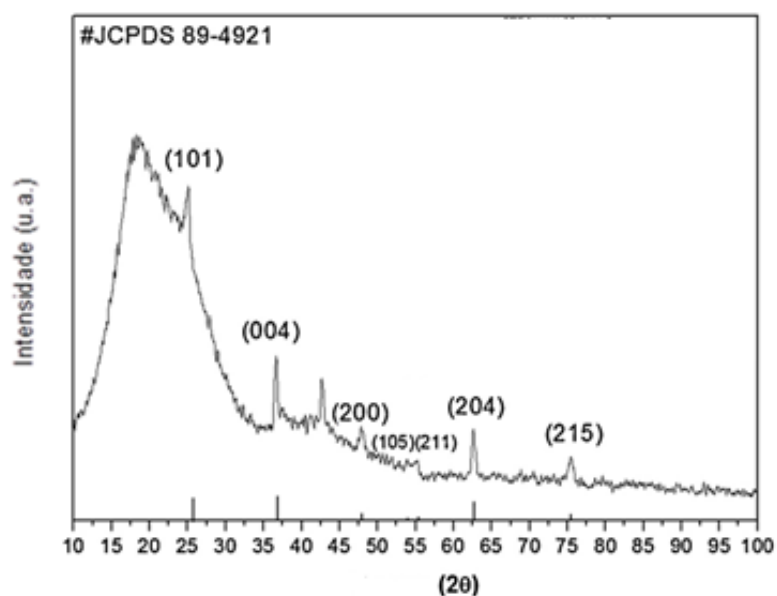


Figura 38 - Difração de raios-X do composto PPy+TiO₂.

É também observado na imagem da Fig. 39, de MEV com EDS de PPy+ZnO, pontos coloridos que descrevem a presença do semiconductor na matriz polimérica.

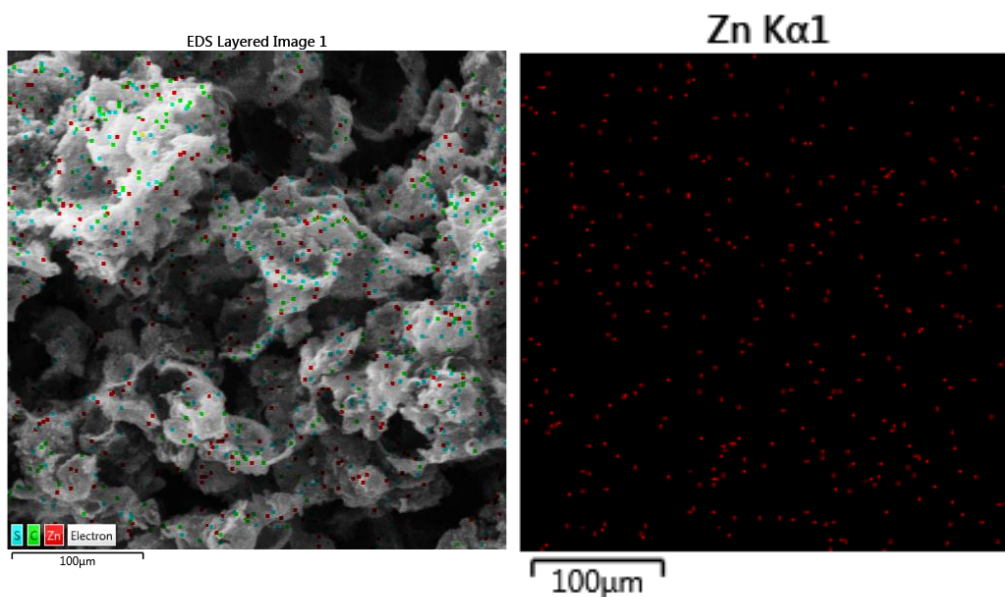


Figura 39 – Micrografia com EDS de PPy+ZnO.

Dados de raios-X resultante de amostras de PPy+ZnO, é caracterizada por uma composição de resposta de ambos os materiais, conforme mostrado na Fig. 40. Uma banda larga $2\theta = 20^\circ$ é atribuído à fase amorfa de polipirrol puro (BABAZADEH, *et al.* 2012) em associação com picos agudos correspondentes à fase cristalina de ZnO, identificados de acordo com o cartão (JCPDS) número 89-1397.

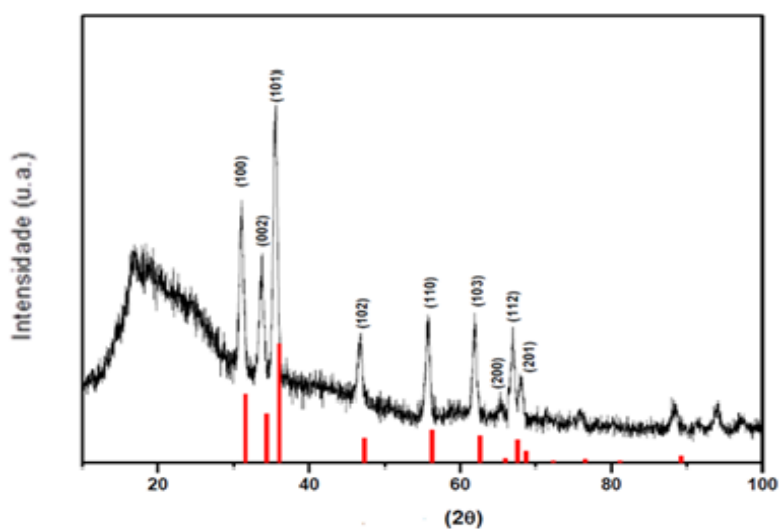


Figura 40 - Difração de raios-X do composto PPy+ZnO.

As amostras obtidas de PPy+TiO₂+ZnO foram também caracterizadas com MEV e EDS, comprovando a presença dos semicondutores na matriz do polímero (Fig. 41).

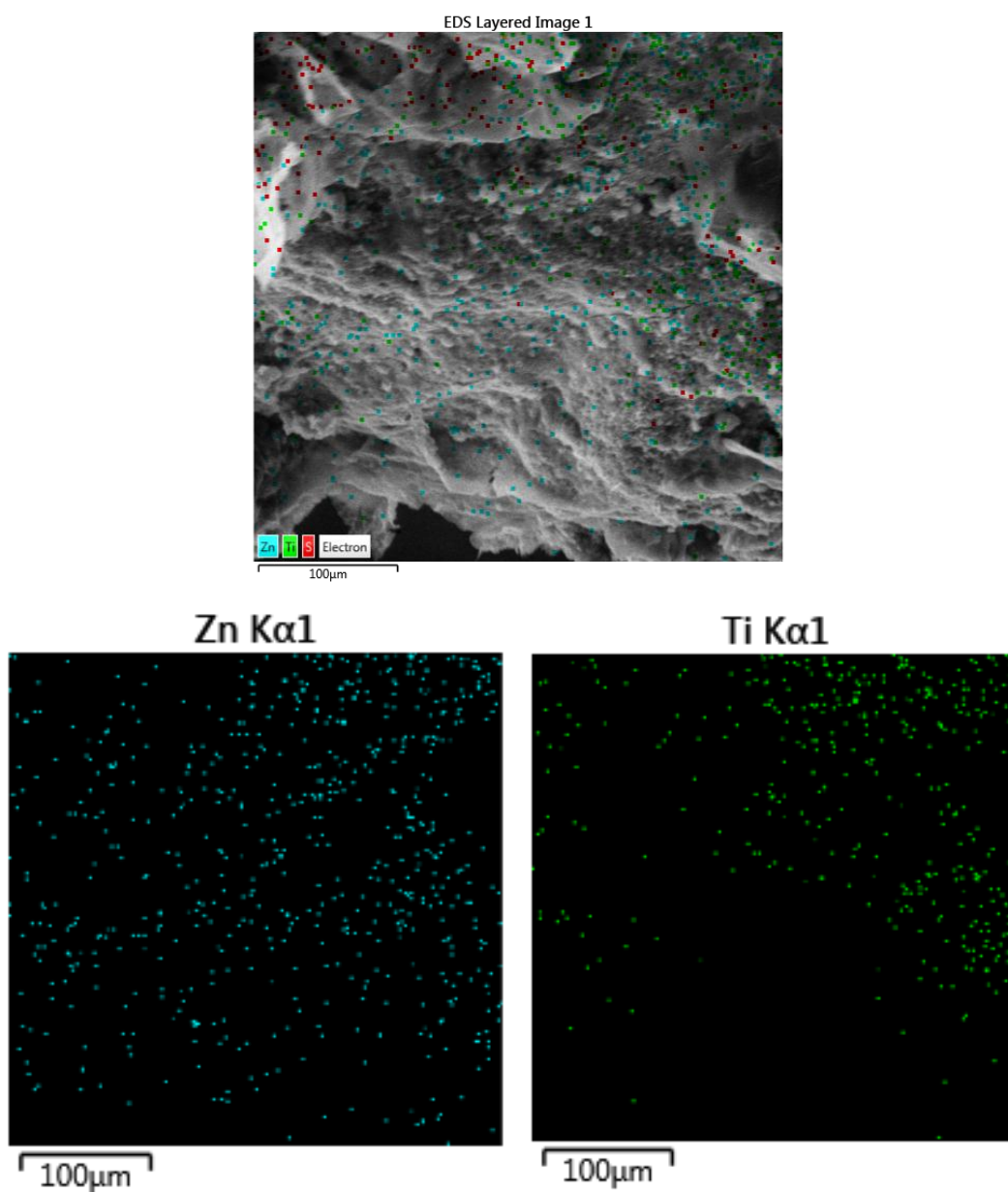


Figura 41 - Micrografia com EDS de PPy+TiO₂+ZnO.

Foi também caracterizada, por dados de raios-x (Fig. 42) a composição de respostas dos materiais resultantes, PPy+TiO₂+ZnO. É também mostrada uma banda larga de cerca de $2\theta = 20^\circ$ atribuídos ao comportamento amorfo puro de polipirrol e picos acentuados característico de acordo ao cartão JCPDS #89-4921, que são atribuídos à assinatura característica do dióxido de titânio,

(anatase) e picos agudos correspondentes à fase cristalina de ZnO, identificados de acordo com o cartão (JCPDS) número 89-1397.

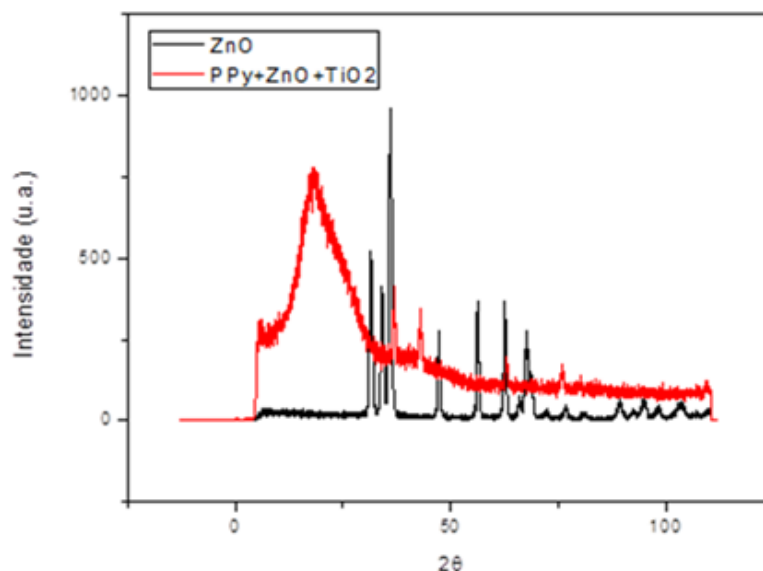


Figura 42- Difração de raios-X do composto PPy+ZnO+TiO₂.

4.4 Aplicações

4.4.1 Medições da Cinética de Fotodegradação

A partir das análises realizadas, foi possível observar que os polímeros condutores altamente ramificados de polipirrol, são considerados potenciais interessantes para diferentes aplicações, devido ao seu elevado grau de funcionalidade e de elevada área superficial disponível.

Particularmente, há uma forte interação fornecida pelos semicondutores dióxido de titânio e óxido de zinco durante a polimerização de polipirrol, no qual melhora a ação do composto resultante como um fotocatalisador, devido à modificação da banda de absorção sintonizável da superfície do semicondutor.

4.4.2 Sistemas Fotocatalíticos com Rodamina B

Sabe-se que degradações típicas de rodamina B são estabelecidas por duas vias diferentes: a clivagem de todo cromóforo conjugado e N-deetilação (Nascimento, 2015). A clivagem está associada com a não variação na posição principal do pico de absorbância seguido por diminuição progressiva da intensidade do pico. Já a N-deetilação de rodamina B caracteriza-se por etapas sucessivas de deslocamento do pico de absorbância dos corantes fotodegradados (Nascimento *et. al.*, 2016).

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 43, 44 e 45 é possível observar que os espectros de absorção das soluções aquosas de rodamina B, sob iluminação da luz branca, na presença dos nanocompósitos PPy+TiO₂, PPy+ZnO e PPy+TiO₂+ZnO, demonstram um decréscimo progressivo no poço de absorção da solução como uma consequência da degradação progressiva do corante resultante, realizada por redução no pico característico do corante, 555 nm.

A partir Fig. 43, tem-se representado o espectro de absorção correspondente ao sistema (RhB+PPy+TiO₂), 14 mg do compósito de PPy+TiO₂, com 100% de semicondutor, em uma concentração de 0,02 g.L⁻¹, imersos em solução aquosa de rodamina B, em uma concentração de 1 µMolL⁻¹, sob excitação contínua de luz branca. Em termos de absorção, o comportamento deste sistema foi monitorado entre intervalos fixos de 30 min a partir de absorção do corante resultante da solução aquosa.

Observa-se a partir do espectro de absorção (Fig. 43), que a cinética de degradação após 210 minutos exibe uma degradação progressiva do corante, constatada pela redução da banda característica da rodamina B em 555 nm. A redução da concentração do corante foi composta por ordem de 85% em relação a absorbância inicial, apresentada em 0,120 e após a excitação da luz branca tendo como absorbância final 0,018.

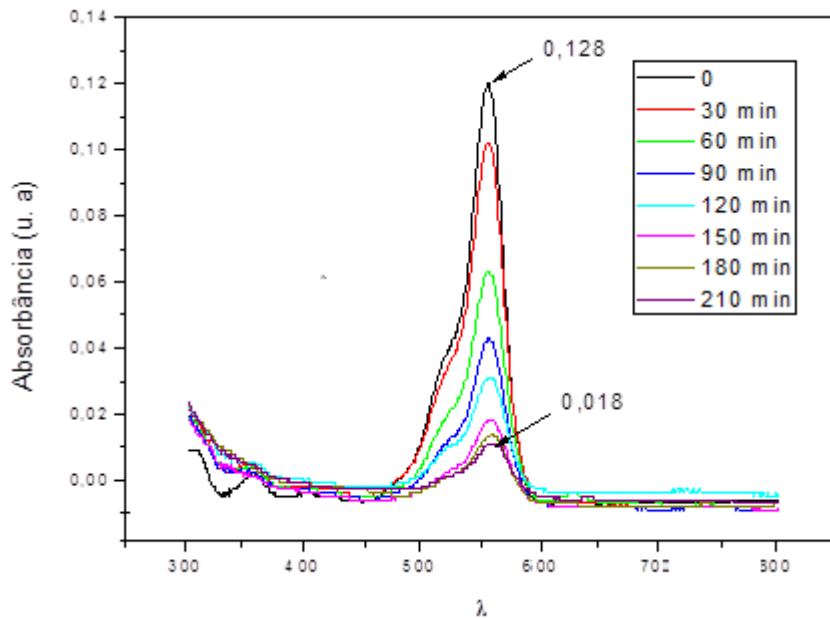


Figura 43- Absorvância da solução aquosa de rodamina B $1 \mu\text{molL}^{-1}$ sob a ação do PPY+TiO₂ em função do tempo de excitação.

O espectro correspondente ao sistema, compósito de PPY+ZnO com 100% de semicondutor em uma concentração de $0,02 \text{ g.L}^{-1}$, imersos em uma solução aquosa de rodamina B, em uma concentração de $1 \mu\text{molL}^{-1}$, é mostrado na Fig. 44.

Sob excitação contínua de luz branca, este sistema também monitorado entre intervalos fixos de 30 minutos, em termos de absorção do corante, é possível observar a redução em 79 % da absorvância que inicialmente foi de 0,128 e após um intervalo de 270 minutos, apresentou-se com uma absorvância de 0,027.

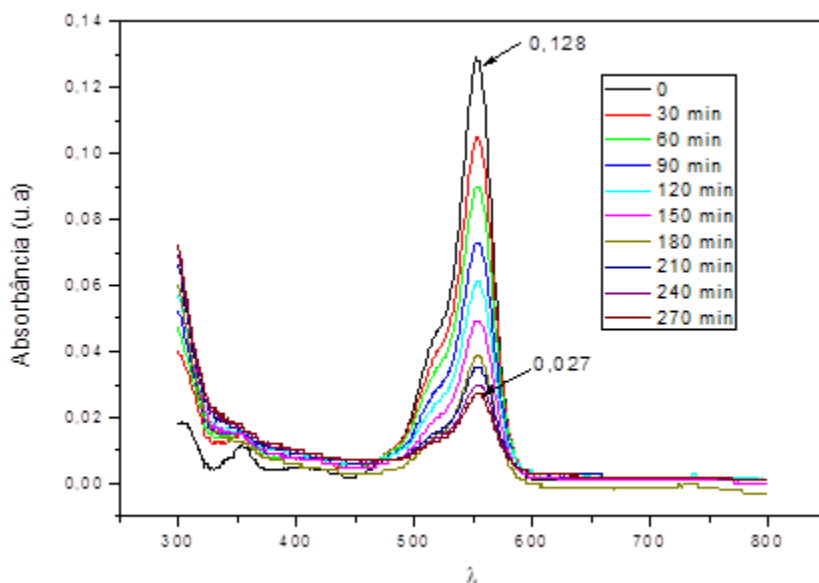


Figura 44- Absorbância da solução aquosa de rodamina B $1 \mu\text{MolL}^{-1}$ sob a ação do PPy+ZnO em função do tempo de excitação.

O estudo de fotodegradação, analisado em absorção na região visível (Fig. 45) do sistema RhB na presença de PPy+TiO₂+ZnO, foi semelhante aos anteriores. Neste experimento, 14 mg do composto, imersos em solução de rodamina B, em uma concentração também de $0,02 \text{ g.L}^{-1}$, sendo 50% de TiO₂ e 50% de ZnO.

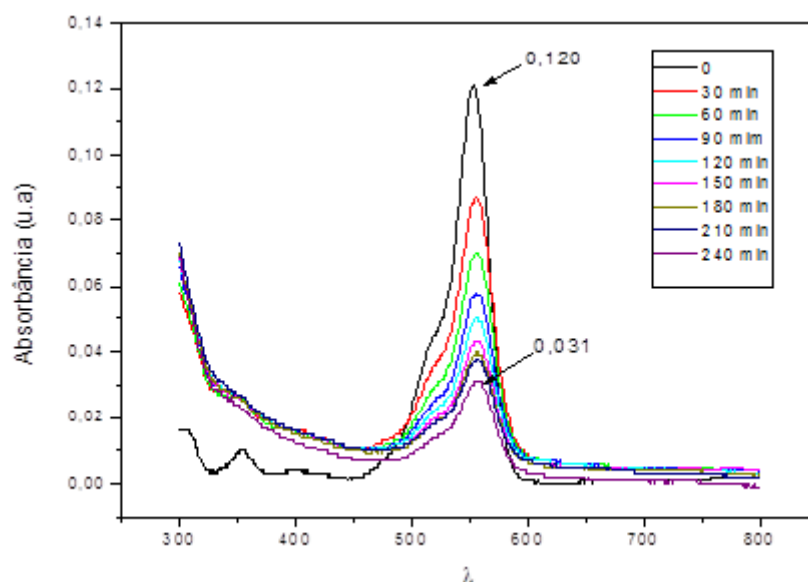


Figura 45- Absorbância da solução aquosa de rodamina B $1 \mu\text{MolL}^{-1}$ sob a ação do PPy+TiO₂+ZnO em função do tempo de excitação.

As medidas foram realizadas entre intervalos fixos de 30 minutos e observou-se que a banda de absorvência inicialmente apresentou-se em 0,120 e caiu para 0,031, totalizada uma redução de 74% após 240 minutos de exposição à luz branca.

A partir dos resultados apresentados pelos espectros de absorção, é possível observar que há mudanças insignificantes nos picos característicos do corante de RhB, indicando que as degradações ocorrem sem passo adicional de N-deetilação. A não variação na posição de pico característico de emissão de corante em associação com a progressiva redução de intensidade de pico é um forte indício de que há um domínio direto de clivagem em todas as reações

A medição da cinética de fotodegradação, como mostrado na Fig 46 indica eficiência de degradação, após 210, 270 e 240 minutos respectivamente.

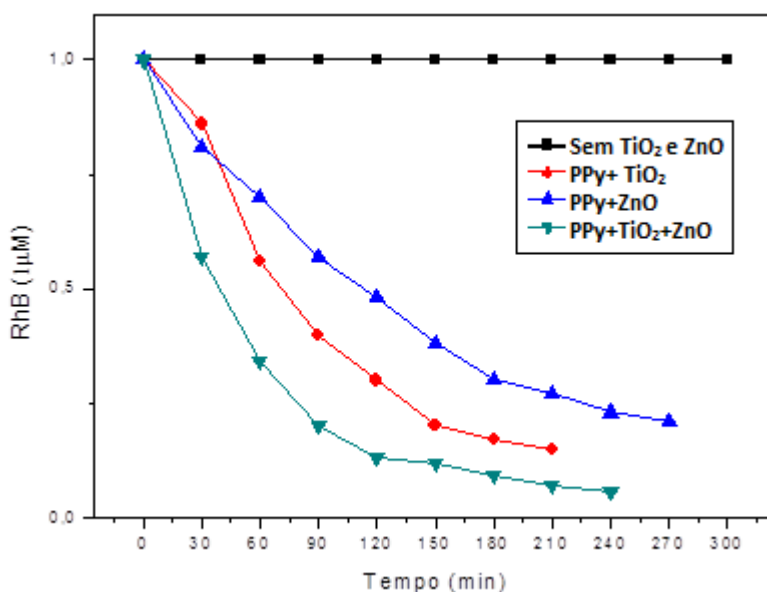


Figura 46 - Dependência da concentração relativa do corante de RhB $1\mu\text{MolL}^{-1}$ na presença de fotocatalisadores (PPy+TiO₂, PPy+ZnO, PPy+TiO₂+ZnO) como função do tempo de excitação (luz branca), em comparação com a solução do corante na ausência do composto.

Comparando-se as degradações dos três sistemas, pode-se observar que o decréscimo de concentração, correspondente a 85 % ocorreu com maior velocidade de reação ao sistema com 100 % de TiO₂, em um intervalo de tempo, de 210 minutos, enquanto que o sistema com 100 % de ZnO, a velocidade de reação ocorre mais lentamente, em um intervalo de 270 minutos

e a redução de concentração do corante, atingiu 79 %. Já o sistema 3, com 50% TiO₂ e 50% de ZnO apresenta uma velocidade de reação intermediária aos sistemas 1 e 2, com um decréscimo de absorvância em 74,2 % no intervalo de 240 minutos.

4.4.3 Sistemas Fotocatalíticos da Rodamina 6G

De forma semelhante, os mesmos sistemas foram realizados com soluções aquosas de rodamina 6G, sob iluminação de luz branca, na presença dos compósitos de polipirrol/semicondutores, PPy+TiO₂, PPy+ZnO e PPy+TiO₂+ZnO.

Nestes procedimentos de fotodegradação, foi também possível observar um decréscimo progressivo das absorvâncias realizadas por redução na banda característica do corante em 525 nm, indicando um forte indicio de clivagem.

O sistema fotocatalítico, composto por 14 mg de compósito ramificado de polipirrol, com 100 % de TiO₂ (0,02g.L⁻¹), imersos em solução aquosa de rodamina 6G a 1 µMolL⁻¹, é comprovada a fotodegradação a partir do espectro da Fig. 47. Observa-se a redução da absorvância, que inicialmente apresentou-se em 0,313 e após um intervalo de 300 minutos de exposição à luz branca, a absorvância estabilizou-se em 0,122 e, em termos de redução de concentração, observa-se uma diminuição em 61 %.

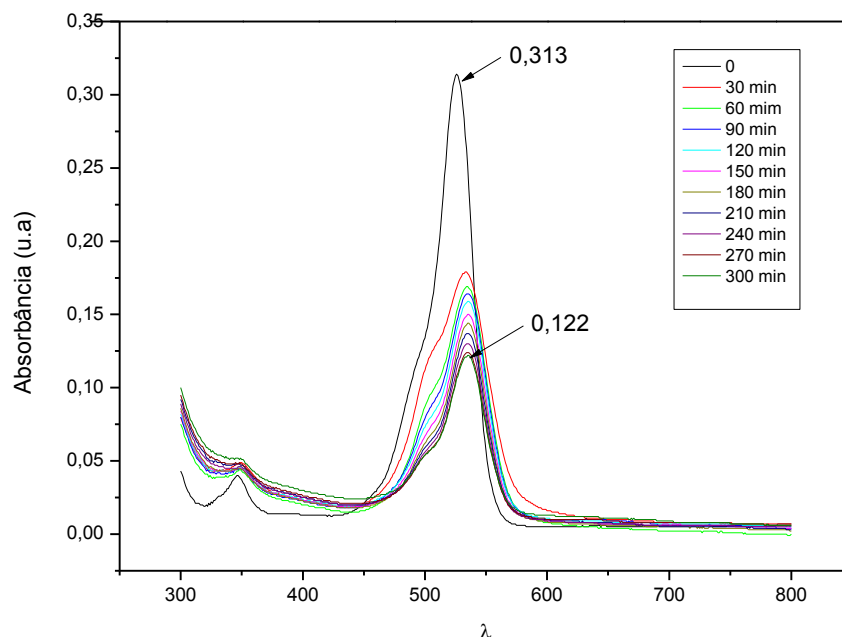


Figura 47 - Absorbância da solução aquosa de rodamina 6G $1 \mu\text{MolL}^{-1}$ sob a ação do PPy+TiO₂ em função do tempo de excitação.

Nos sistemas 2 e 3 (Figuras 48 e 49) soluções aquosas de rodamina 6G com 14 mg de nanocompósitos com ZnO (100 %) e TiO₂+ZnO (50 % e 50 %) respectivamente, foram excitadas sob luz branca a intervalos de tempo de 390 e 300 minutos sendo as absorvâncias monitoradas a cada 30 minutos. As medidas iniciais dos sistemas foram, 0,353 e 0,265 e caíram para 0,026 e 0,036 respectivamente. Nestes casos, foram observadas que as reduções das concentrações das soluções apresentaram-se com percentuais 92 %.

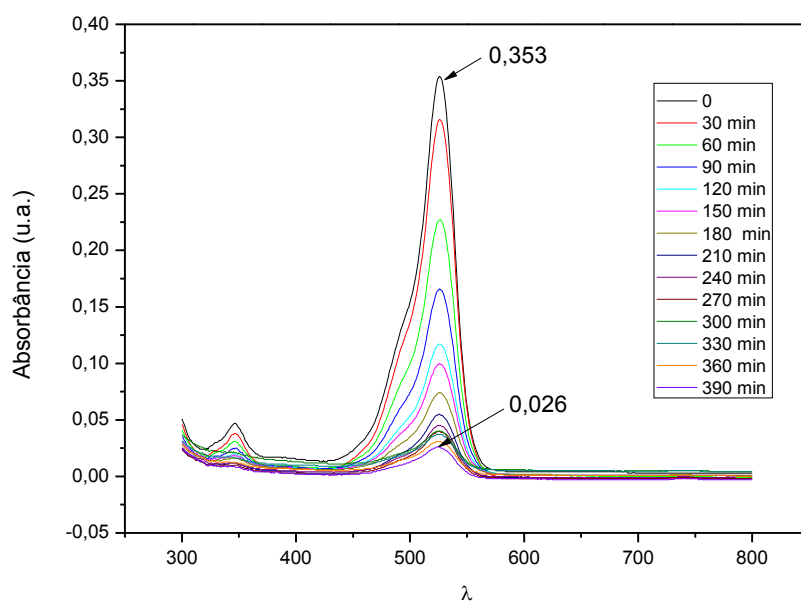


Figura 48 - Absorbância da solução aquosa de rodamina 6G 1 μMol⁻¹ sob a ação do PPy+ZnO em função do tempo de excitação

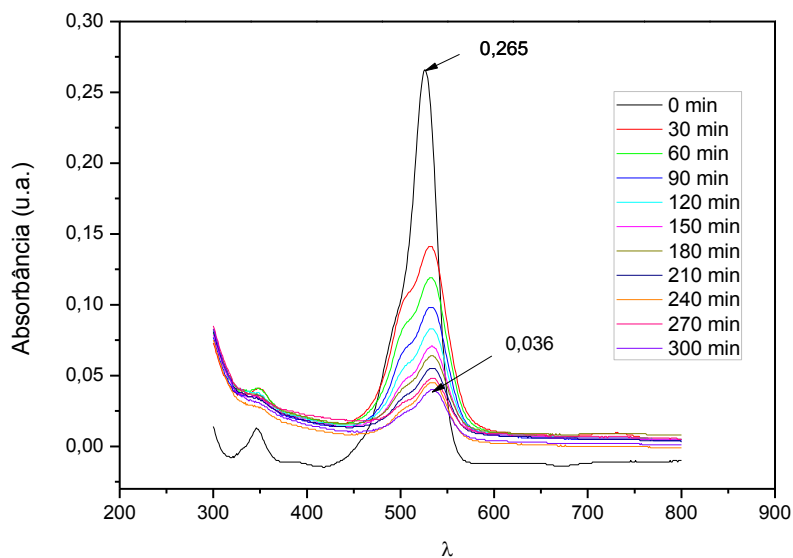


Figura 49 - Absorbância da solução aquosa de rodamina 6G 1 μMol⁻¹ sob a ação do PPy+ZnO+TiO₂ em função do tempo de excitação.

Assim como nos experimentos realizados com a rodamina B, os sistemas realizados com rodamina 6G a medição da cinética de fotodegradação, como mostrado nas Fig.50, indicam que a eficiência de degradação, após 300, 390 e 300 minutos, respectivamente, de reação, medido pela reação de redução na concentração do corantes induzida por PPy+TiO₂ é composta por ordem de 61%, a fotodegradação fornecida por PPy+ZnO e PPy+TiO₂+ZnO reduz as concentrações dos corantes em 92%.

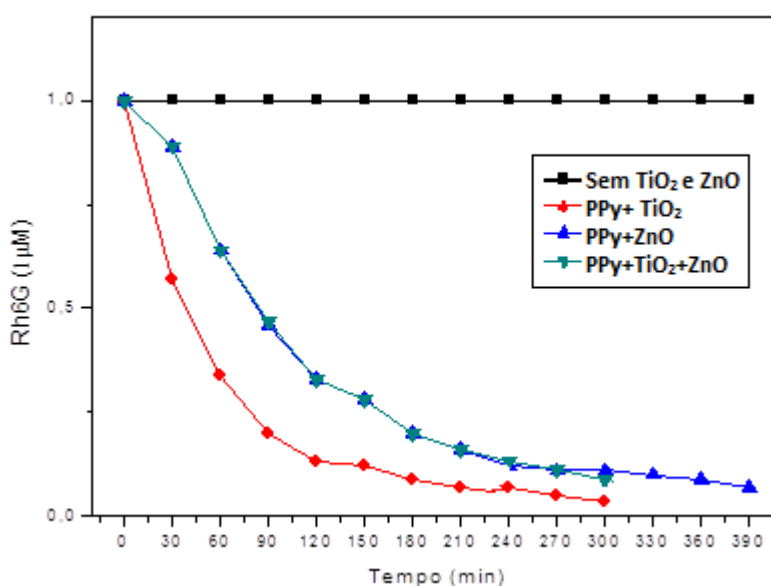


Figura 50 - Dependência da concentração relativa do corante Rh6G 1 µMolL⁻¹ na presença de fotocatalisadores (PPy+TiO₂, PPy+ZnO, PPy+TiO₂+ZnO) como função do tempo de excitação (luz branca), em comparação com a solução do corante na ausência do compósito.

A não variação na posição de pico característico de emissão dos corantes em associação com a progressiva redução da intensidade dos picos característicos de, RhB e Rh6G, é uma forte evidência de que o fotocatalisador PPy+TiO₂, PPy+ZnO e PPy+TiO₂+ZnO, contribuem com a clivagem das moléculas dos corantes.

Os espectros de absorção apresentados, mostram que a posição dos picos permanecem os mesmos em função do tempo, enquanto que a intensidade tende a reduzir caracterizando as degradações dos corantes dispersos em solução aquosa (Nascimento, et. al 2016).

5. Conclusões e Perspectivas

A combinação adequada entre os surfactantes CTAB e DBSA durante a polimerização eletroquímica do polipirrol, proporciona um material com propriedades elétricas excelentes e de elevada eficiência de polimerização. Em consequência, materiais compósitos altamente ramificados de polipirrol/semicondutor convencional (área de superfície de 88,73 m²/g), obtidos a partir do crescimento de polipirrol ramificado em solução aquosa, dispersa com TiO₂ e ZnO são considerados como potenciais para o desenvolvimento de fotocatalisadores.

Os resultados de uma interação direta do corante com o semicondutor, em uma concentração de 0,02 gL⁻¹, sob excitação contínua da luz branca, retorna uma degradação significativa, em uma indicação de que compósitos de polipirrol ramificado/semicondutor introduz um papel importante na fotodegradação dos corantes.

As áreas de superfície superiores da matriz polimérica, evidenciam uma forte absorção dos semicondutores na superfície e locais disponíveis para a incorporação destes reagentes, o que contribuem com a ação do material resultante em fotodegradação direta dos corantes de rodamina B e rodamina 6G, além do mais, os fotocatalisadores poliméricos comparados aos sistemas fotocatalíticos convencionais, reduzem o impacto de dispersão de resíduos em águas já tratadas.

Diante dos estudos de degradação dos corantes de rodaminas B e 6G, os resultados indicam que os compósitos PPy+TiO₂, PPy+ZnO e PPy+TiO₂+ZnO agem como eficientes fotocatalisadores, como resultado da quebra das moléculas dos corantes (clivagem) e uma vez que também houve uma ação efetiva do polipirrol, correspondente a decoração de cadeias poliméricas ao semicondutor. Em consequência, à separação de lacunas seguido de recombinação e formação de radicais para subsequente degradação de corantes.

Comparando as degradações dos seis sistemas, os compósitos com 100% de TiO₂ possuem uma melhor ação fotocatalítica diante aos demais,

caracterizando reduções mais significativas de absorbâncias dos corantes de rodamina B e rodamina 6G.

Como perspectivas deste trabalho pode-se destacar a aplicação destes compósitos poliméricos ramificados em sistemas biológicos para a produção de supercapacitores e células de combustível microbianas, no qual representa uma importante linha de exploração atual.

Referências

ALBERTS, A.P.F. Um método simples de caracterização de argilominerais por difrações de raios X. *Cerâmica*, 2002, Vol. 305, P.34 - 38.

ANANDAN, S. et al. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, Vol. 266, P. 149 - 157.

ARANTES, C.; ROCCO, M.L.M. Dessorção iônica e degradação de filmes de Polipirrol dopado com Dodecilsulfato induzidas por elétrons de alta energia. *Química Nova*, 2008, Vol. 31, P. 61 - 66.

ARAÚJO, E. S. Caracterização elétrica e óptica de transições de fase em colóides e microemulsões. 2009. 128f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro, Juazeiro, 2009.

ASHRAF, U.; CHAT, O.A.; DAR, A.A. An inhibitory effect of self-assembled soft systems on Fenton driven degradation of xanthene dye Rhodamine B. *Chemosphere*, 2014, Vol. 99, P. 199 - 206.

ASIRI, A, M. et al. Photodegradation of Rhodamine 6G and phenol red bynanosized TiO₂ under solar irradiation. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2011, Vol. 15, P. 121 – 128.

BABAZADEH, M.; GOHARI, F.R.; OLAD, A. Characterization and physical properties investigation of conducting polypyrrole/TiO₂ nanocomposites prepared through a one-step in situ polymerization method. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, Vol.123, P.1922–1927.

BIAN, X et al. Functional Hierarchical Nanocomposites Based on ZnO Nanowireand Magnetic Nanoparticle as Highly Active Recyclable Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 2015, Vol. 119, P. 1700 – 1705.

- BOKHALE, N.B. et al. Sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G containing wastewaters. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, Vol. 21, P. 1797 – 1804.
- BROW, T.L.; LEMAY, E. H.; BURSTEN, E. B. *Química: a ciência central*. 9ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- CAMPOS, R. A. M. Síntese do polipirrol com surfactantes aniônicos visando a aplicações como absorvedores de micro-ondas. *Polímeros*, 2014, Vol. 24, n. 3, P. 351-359.
- CHEN, J.T et al. The effect of La doping concentration on the properties of zinc oxide films prepared by the sol–gel method. *Journal of Crystal Growth*. 2008, Vol. 310, P. 2627-2632.
- CHEN, X.; MAO, S. S. *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*. American Chemical Society, 2006, Vol. 107, P. 2891-2959.
- CHINAGLIA, D.L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2008, V. 30, P.1-9.
- CHOWDHURY, D.; PAUL, A.; CHATTOPADHYAY, A. Photocatalytic Polypyrrole-TiO₂-Nanoparticles Composite Thin Film Generated at the Air-Water Interface. *Langmuir*, 2005, Vol. 21, P. 4123-4128.
- CUNICO, M. W. et al. Planejamento Fatorial: Uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. *Visão Acadêmica*, 2008, Vol.9. P.1-10.
- DAS, I.; GOEL, N.; GUPTA, S. K.; AGRAWAL, N.R. Electropolymerization of pyrrole: Dendrimers, nano-sized patterns and oscillations in potential in presence of aromatic and aliphatic surfactants. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, Vol. 670, P. 1-10.
- DAS, I.; GOEL, N.; AGRAWAL, M. R.; GUPTA, S. K., J. Growth Patterns of Dendrimers and Electric Potential Oscillations during Electropolymerization of

Pyrrole using Mono- and Mixed Surfactants. The Journal of Physical Chemistry, 2010, Vol. 114, P. 12888–12896

DAS, I.; AGRAWAL, N.R.; GUPTA, S.K; GUPTA, S.K; RASTOGI, R.P. Fractal growth kinetics and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole. The Journal of Physical Chemistry, 2009, Vol.113, P. 5296-5301.

DEDAVID, A. B.; GOMES, I. C.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras. Rio Grande do Sul: EDIPUCRS, 2007.

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, 2012, Vol. 395, P. 183– 189.

Disponível em <horiba.com/br/scientific/> acesso em 07 de Outubro de 2015.

Disponível em <[reoterm.com. br/aplicacoesCaterizacao](http://reoterm.com.br/aplicacoesCaterizacao)> acesso em 07 de Outubro de 2015.

Disponível em <uff.br/lamate/index.php/bet> acesso em 07 de Outubro de 2015.

Disponível em < <http://es.slideshare.net/>> acesso em 27 de Dezembro de 2015.

DUAN, Y., et al. Adsorption and removal of of rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized grapheme. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, Vol. 477. P. 35-41.

DUNLAP, M.; ADASKAVEG, J.E. Introduction to the Scanning Electron Microscope. Facility for advanced instrumentation, 1997, P. 1-19.

ESSIZ, S.; SARI, B.; Temperature-Sensitive Composite Films: Synthesis and Characterization of Poly (vinyl acetate) /Polystyrene/Polypyrrole Ternary Composites. Advances in Polymer Technology, 2014, Vol. 33, P. 21446.

ESTEVEES, A.C.C.; TIMMONS, A.B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. Química Nova, 2004, Vol. 27, P. 5.

FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. Química Nova na Escola, 2000, P.13-18.

FILHO, R.R.C. Polímeros condutores: Descobertas e Aplicações. Química Nova na Escola, 2000, P. 11-14.

FILHO, R.G.A. Planejamentos fatoriais fracionários para análise de sensibilidade de modelos de simulação de eventos discretos. 2006. 147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Itajubá.

HAN, D.X. et. al. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles. Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, Vol. 259. P. 179–187.

HASSANZADEH, N.; OMIDVAR, H.; TABAIAN, H.S. Chemical synthesis of high density and long polypyrrole nanowire arrays using alumina membrane and their hydrogen sensing properties. Superlattices and Microstructures, 2012, Vol. 51, P. 314-323.

HAZARIKA, J.; KUMAR, A. Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (SDS) micellar solutions. Synthetic. Metals, 2013. Vol. 175. P. 155–162.

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.; WEST, D.M. Fundamentos de Química Analítica. 8ª ed. São Paulo: Editora Thomsom, 2006.

KHAN, S.B.; FAISAL, M.; RAHMAN, M. M.; JAMAL, A. Low-temperature growth of ZnO nanoparticles: Photocatalyst and acetone sensor. Talanta, 2011, Vol. 85, P. 943 - 949.

KUMAR, R.M. et.al. Synthesis of conducting polymers and their characterization. Indian Journal of Pure & Applied Physics, 2010, Vol. 48, P.524-526.

LAGE, L.V.;ALMEIDA,K.C.B. Uso de métodos estatísticos robustos na análise ambiental. Engenharia Sanitária Ambiental, 2014, Vol. 19, P.87- 94.

LAMY-MENDES,A.C. et al. Filmes de polipirrol aplicados no desenvolvimento de eletrodos descartáveis seletivos a íons fluoreto. Polímeros, 2014, Vol. 24, P. 508-513.

LIMA C. S. et al. Photodecomposition and color removal of a real sample of textile wastewater using heterogeneous photocatalysis with polypyrrole. ScienceDirect, 2012, Vol. 114, P. 105 -113.

LOWA, W.; BOONAMNUAYVITAYA, V. Enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ co-doping of graphene Fe³⁺ ions for formaldehyde removal. Journal of Environmental Management, 2013, Vol. 127, P. 142-149.

MACEDO, E. R.; BONI, L. de; MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R.; OLIVEIRA, H.P. de. Dye aggregation and influence of pre-micelles on heterogeneous catalysis: A photophysical approach. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, Vol. 392, P. 76-82.

MACEDO, E.R.; OLIVEIRA, P.S.; OLIVEIRA, H.P. Synthesis and characterization of brached polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2015, Vol. 307, P. 108-114.

MAHADIK, M.A. et al. Visible light catalysis of rhodamine B using nanostructured Fe₂O₃,TiO₂ and TiO₂/Fe₂O₃ thin films. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2014, Vol. 133, P. 90-98.

MALHOTRA, U.; MAITY, S.; CHATTERJEE, A. Polypyrrole-Silk electro-conductive composite fabric by *in situ* chemical polymerization. Journal of Applied Polymer Science, 2014, Vol 132, P. 1-10.

MARINHO, R.M. Planejamento Fatorial: Uma Ferramenta poderosa para os pesquisadores. XXXIII Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia, Campina Grande, Paraíba, 2005.

MAVINAKULI, P. et al Polypyrrole/silicon carbide nanocomposites with tunable electrical conductivity. The Journal of Physical Chemistry, 2010, Vol. 114, P. 3874- 3882.

MELO, E.M.R.M. Análise de falha de molas helicoidais de travamento de um trem de pouso: estudo de caso real. 2014. 81f. Monografia (Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

MENDHAM, M.J.K.J.; THOMAS, J.D.B.; DENNEY, R.C. Análise Química Quantitativa. 6ª ed. São Paulo: Livros Téc. E Cient. Editora, 2002.

NASCIMENTO, K.N.S.; OLIVEIRA, M.C.A.; OLIVEIRA, P. S. MACEDO, E. R.; OLIVEIRA, H. P de. Photocatalytic activity of ZnO/ polypyrrole composites against rhodamine B and rhodamine 6G. Fibers and Polymers, 2015, Vol. 0, P. 1-7.

NASCIMENTO, K. N. S. Processos fotocatalíticos em corantes orgânicos. 2015. 91f. Dissertação. (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro, Juazeiro, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A. Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova, 1998, Vol. 6154, P. 69-72.

NOGUEIRO, F. A. R. Síntese e caracterização de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletroquímicos. 2010. 96f. Dissertação. (Mestrado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

NUNES, A.P.B. Síntese e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados. 2011. 81f. Dissertação. (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

OLARU, N.; CALIN, G.; OLARU, L. Zinc Oxide Nanocrystals Grown on Cellulose Acetate Butyrate Nanofiber Mats and Their Potential Photocatalytic Activity for Dye Degradation. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2014, Vol. 53, P. 17968–17975.

OLIVEIRA, A.H.P. Nanocompósitos polímero/semicondutor e polímero/nanotubo de carbono: aplicações em sensores de umidade e

fotocatalisadores, 2012. 122f. Dissertação. (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro, Juazeiro, 2012.

OLIVEIRA, H.P de. et.al. Preparação e caracterização elétrica de sensores de metanol à base de nanocompósitos híbridos de polipirrol/ nanopartículas metálicas. *Polímeros*, 2010, Vol. 20, P. 253-257.

OLIVEIRA, H.P. de ; SYDLIK, S.A.; SWAGER, T.M. Supercapacitors from free-standing polypyrrole/graphene nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, Vol. 117, P. 10270– 10276.

OMASTOVA, M. et al. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. *Synthetic Metals*, 2003, Vol.138, P. 447– 455.

PERSICO, F. et al. Photocatalytic activity of TiO₂-embedded fluorinated transparent coating for oxidation of hydrosoluble pollutants in turbid suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, Vol. 170, P. 83-89.

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*, 2014, Vol. 75, P. 105–117.

RAMÔA, S.D.A.S, et.al. Obtenção de Nanocompósitos Condutores de Montmorilonita/polipirrol: Efeito da Incorporação do Surfactante na Estrutura e Propriedades. *Polímeros*, 2014, Vol. 24, P. 57- 62.

ROCHA R.P. et al. Nitrogen-doped carbon xerogels as catalysts for advanced oxidation processes. *Catalysis Today*, 2015, Vol. 241, P. 73 – 79.

ROCHA R.P. et al. Nitrogen-doped graphene-based materials for advanced oxidation processes. *Catalysis Today*, 2015, Vol. 249, P. 192 – 198.

SANSOTERA, M. et al. Decomposition of perfluorooctanoic acid photocatalyzed by titanium dioxide: Chemical modification of the catalyst surface induced by fluoride ions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, Vol. 148 – 149, P. 29 -35.

- SANTANA, G. P. Quimiometria com R. Clubedaquímica.com. 2013.
- SANTOS, T.S.S. Emissão de luz em matrizes policristalinas de H_3BO_3 . Universidade Federal de Sergipe. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Sergipe, Aracajú, 2008.
- SHEN, C. et al. Facile synthesis of polypyrrole nanospheres and their carbonized products for potential application in high-performance supercapacitors. *Polymer*, 2014, Vol. 55, P. 2817-2824.
- SHIKLER, R.; KORZHOV, M.; ANDELMAN, D. Dreaming in plastic. *Physics World*, 2008, P.29-33.
- SILVA, S.S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M.T.C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂ testes fotocatalíticos. *Química Nova*, 2010, Vol. 33, P. 85-89.
- SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. *Química Orgânica*. 9^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- TANG, H. et al. Low temperature synthesis and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ nanospheres. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, Vol. 591, P. 52-57
- UPADHYAY, J.; KUMAR, A. Structural, thermal and dielectric studies of polypyrrole nanotubes synthesized by reactive self degrade template method. *Materials Science Engineering: B*, 2013, Vol.178, P. 982–989.
- WANG, D. et al. Sunlight photocatalytic activity of polypyrrole–TiO₂ nanocomposites prepared by ‘*in situ*’ method. *Catalysis Communications*, 2008, Vol. 9, P. 1162–1166.
- XAVIER, M.G. Eletrossíntese de nanoestruturas de polianilina. Universidade Federal de São Carlos. 2010. 116f. Tese (Doutorado em Ciências) - São Paulo, São Carlos, 2010.
- XING, S.X., ZHAO, G.K. Morphology, structure, and conductivity of polypyrrole prepared in the presence of mixed surfactants in aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, Vol.104, P. 1987–1996.

YANG, Y. et al Polypyrrole-Decorated Ag-TiO₂ Nanofibers Exhibiting Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Illumination. Applied Materials & Interfaces, 2013, Vol.5, P. 6201-6207.

Produção científica decorrente da dissertação

Artigo publicado em periódico

1. MACEDO, E. R.; OLIVEIRA, P. S.; OLIVEIRA, H. P. Synthesis and characterization of brached polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2015, Vol. 307, P. 108-114.
2. NASCIMENTO, K. N. S.; OLIVEIRA, M. C. A.; OLIVEIRA, P. S. MACEDO, E. R.; OLIVEIRA, H. P. de. Photocatalytic activity of ZnO/ polypyrrole composites against rhodamine B and rhodamine 6G. *Fibers and Polymers*, 2015, P. 1-7.

Trabalhos publicados em anais de congressos

1. OLIVEIRA, P. S.; MACEDO, E. R. ; OLIVEIRA, H. P. Crescimento de Dendrímeros durante Eletropolimerização do Pirrol. In: 2 Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2014, Salvador, Bahia. ABPol-NE Ciência e Tecnologia de Polímeros. São Carlos SP: Diretoria da ABPol-NE, 2014. v. 1. p. 1-219.
2. OLIVEIRA, P. S.; FERNANDES, A. W. F.; MACEDO, E. R.; COSTA, M. M.; OLIVEIRA, H. P. Synthesis and application of novel brached polymeric matrix as bacteridal agent. In: 15th International Conference on Nanotechnology, 2015, Rome, Italy.
3. OLIVEIRA, P. S.; OLIVEIRA, H. P. Composites of brached PPy/TiO₂ applied in the photocatalytic degradation of rhodamine 6G. In: XIV SBPMat, 2015, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
4. MACEDO, E. R.; OLIVEIRA, P. S.; OLIVEIRA, H. P. Compósitos poliméricos ramificados de polipirrol/TiO₂ aplicados na fotodegradação da rodamina B. In: XXXIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2015, Natal, Rio Grande do Norte.
5. MACEDO, E. R.; OLIVEIRA, P. S.; OLIVEIRA, H. P. Nanocompósitos ramificado Polipirrol/ZnO na degradação dos corantes rodamina B e rodamina 6G. In: XXXIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2015, Natal, Rio Grande do Norte.