



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA
RENORBIO

COMPÓSITOS DE POLÍMERO RAMIFICADO/ÓXIDOS METÁLICOS PARA
APLICAÇÕES EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E AGENTES
BACTERICIDAS

ERICLEITON RODRIGUES DE MACEDO

RECIFE-PE

2018

ERICLEITON RODRIGUES DE MACEDO

**COMPÓSITOS DE POLÍMERO RAMIFICADO/ÓXIDOS METÁLICOS PARA
APLICAÇÕES EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E AGENTES BACTERICIDAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia – RENORBIO, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Biotecnologia, área de concentração Biotecnologia em Saúde.

Orientador: Professor Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

RECIFE-PE

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

M141c Macedo, Ericleiton Rodrigues de
Compósitos de polímero ramificado/óxidos metálicos para
aplicações em fotocatalise heterogênea e agentes bactericidas /
Ericleiton Rodrigues de Macedo. – 2018.
163 f. : il.

Orientador: Helinando Pequeno de Oliveira.
Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em
Biotecnologia – RENORBIO, Recife, BR-PE, 2017.
Ponto focal em Pernambuco – Universidade Federal Rural
de Pernambuco.
Inclui referências e anexo(s).

1. Polipirrol ramificado 2. Fotodegradação 3. Atividade
antibacteriana 4. Dióxido de titânio 5. Óxido de zinco
6. Nanopartículas de prata I. Oliveira, Helinando Pequeno de,
orient. II. Título

CDD 620.8

TERMO DE APROVAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA
RENORBIO

TESE DE DOUTORADO ELABORADA POR:

ERICLEITON RODRIGUES DE MACEDO

Compósitos de polímero ramificado/óxidos metálicos para aplicações em fotocatalise heterogênea e agentes bactericidas

BANCA EXAMINADORA

Tese defendida e aprovada pela Banca Examinadora em: 21 de novembro de 2017

Orientador:

Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira
Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais -UNIVASF

Examinadores:

Dr. César Augusto Souza de Andrade
Departamento de Bioquímica -UFPE

Dra. Larissa Araújo Rolim
Colegiado de Pós-graduação em Recursos Naturais do Semiárido -UNIVASF

Dr. Raimundo Campos Palheta Junior
Colegiado de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias no Semiárido - UNIVASF

Dr. Mateus Matiuzzi da Costa
Colegiado de Pós-Graduação em Ciência Animal - UNIVASF

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e inspiração diária para começar e concluir esse trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Helinando P. de Oliveira, pelos ensinamentos, pela paciência, pela motivação e entusiasmo na condução desse importante projeto.

À toda minha família, em especial aos meus pais, João Neto Macedo Rodrigues e Francisca Maria Rodrigues, ao meu irmão Francisco Rodrigues de Macedo e à minha noiva Giovanna Nogueira S.A.O. Rocha pelo apoio irrestrito em todos os momentos dessa importante caminhada, sem eles não seria possível esta conquista.

Aos meus amigos de graduação, Jaderson Barbosa, Cícero Thiago, Newton Pionório e Francisco Miguel, que fizeram e ainda fazem parte de toda minha carreira profissional.

Aos membros do grupo LEIMO (laboratório de espectroscopia em materiais orgânicos), todos aqueles que já fizeram e fazem parte dessa equipe extraordinária que desenvolve sob a orientação do professor Helinando as mais diversas pesquisas.

Ao seminário da arquidiocese de Olinda e Recife, seus seminaristas e padres, na pessoa do padre João Bosco Costa Lima, que me acolheu como família nas minhas idas e vindas ao grande Recife, e é como família que me sinto naquela casa.

À paróquia de Nossa senhora da Piedade na pessoa do padre Francisco Caetano Pereira pelos incentivos, conselhos e apoio nessa jornada.

Aos membros do grupo de polímeros não convencionais (PNC), na pessoa do professor Celso de Melo e do seu ex-aluno de doutorado Jarib, que me ofereceram todo o suporte quando precisei em Recife.

Ao programa RENORBIO/ UFRPE, pela oportunidade ímpar de um programa de pós-graduação a nível de doutorado de qualidade.

À UNIVASF que ofereceu, através de seu espaço físico e equipamentos, condições necessárias à realização dessa pesquisa.

Ao IF-Sertão de Pernambuco, que me ofereceu a oportunidade de afastamento de minhas atividades profissionais, além de toda a logística necessária quando precisei viajar intermitentemente ao Recife.

Aos professores da coordenação de licenciatura em Física do IF-Sertão que sempre estiveram solícitos durante todo esse tempo.

A todos os meus mais sinceros agradecimentos.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

O polipirrol (PPy) é um polímero condutor com grande interesse tecnológico que, sintetizado através de crescimento ramificado, adquire grande área superficial em comparação ao PPy convencional. Nesta tese foram preparados nanocompósitos a base do PPy ramificado, para que pudesse, a depender da fase dispersa particulada, assumir um caráter fotocatalítico ou antibacteriano. A matriz polimérica sintetizada nesse trabalho possui uma área superficial de $97,38\text{m}^2/\text{g}$, em torno de quatro vezes maior que o PPy convencional encontrado na literatura. Quando polimerizado na presença de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO_2), o material resultante possui uma ótima atividade fotocatalítica frente a corantes orgânicos, como a rodamina B (80 a 85%) e rodamina 6G (90%). Nesse estudo verificou-se que a sinergia entre a matriz ramificada e as nanopartículas de ZnO e TiO_2 possibilita a absorção de fótons na região do visível e uma taxa de recombinação elétron/lacuna menor em função da mínima agregação entre as partículas na matriz, sendo responsável pela alta eficiência fotocatalítica dos corantes usados. Não obstante ao seu comportamento fotocatalítico sob a forma de compósito, o polipirrol ramificado também possui um caráter antibacteriano que o torna um material promissor diante da contaminação de ambientes aquáticos por bactérias, inclusive multirresistentes, como as bactérias *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Klebsiella pneumoniae*. Através deste trabalho pôde-se avaliar a atividade bactericida do polipirrol ramificado em função dos seus parâmetros estruturais, como morfologia e área superficial, incorporação de aditivos, como as nanopartículas de prata (AgNPs), e dos níveis de agregação destas na matriz polimérica. Quando em contato com as bactérias, o compósito PPy/Ag adere eletrostaticamente à parede celular bacteriana carregada negativamente, promovendo a adsorção do polímero e difusão das nanopartículas ao longo da parede celular, estas se ligam à membrana citoplasmática permitindo a liberação de componentes intracelulares e perda de íons de potássio (K^+), resultando na morte do microrganismo. Assim, o polipirrol ramificado, e sua combinação na forma de compósitos com nanopartículas de óxido metálico, se apresenta como um material com grande potencial para futuras aplicações como filtros antibacterianos e esponjas para fotodegradação de corantes.

Palavras chave: Polipirrol ramificado, fotodegradação, atividade antibacteriana, dióxido de titânio, óxido de zinco, nanopartículas de prata.

ABSTRACT

Polypyrrole (PPy) is a conductive polymer of great technological interest which, synthesized through branched growth, acquires a large surface area compared to conventional PPy. In this thesis nanocomposites were prepared on the basis of the branched PPy so that, depending on the particulate dispersed phase, it could assume a photocatalytic or antibacterial character. The polymer matrix synthesized in the work has a surface area of 97,38 m²/g, around four times greater than the conventional PPy found in the literature. When it is polymerized in the presence of zinc oxide (ZnO) and titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles, the resulting material has excellent photocatalytic activity against organic dyes, such as rhodamine B (80-85%) and rhodamine 6G (90%). In this study it was verified that the synergy between a branched matrix and as nanoparticles of ZnO and TiO₂ allows an absorption of photons in the visible region and a lower electron/gap connection rate as a function of the minimum aggregate between particles in the matrix, being responsible by the high photocatalytic efficiency of the dyes. Despite its photocatalytic behavior in the form of a composite, the branched polypyrrole also has an antibacterial character that makes it a promising material for the contamination of aquatic environments by bacteria, including multiresistant bacteria, such as *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumoniae* bacteria. This work evaluated the bactericidal activity of the branched polypyrrole as a function of its structural parameters, such as morphology and surface area, incorporation of additives, such as silver nanoparticles (AgNPs), and the aggregation levels of these in the polymer matrix. When in contact with the bacteria, the PPy/Ag composite adheres electrostatically to the negatively charged bacterial cell wall, promoting the adsorption of the polymer and diffusion of the nanoparticles along the cell wall, these bind to the cytoplasmic membrane allowing the release of intracellular components and loss of potassium ions (K⁺), resulting in the death of the microorganism. Thus, the branched polypyrrole and its combination in the form of composites with metal oxide particles, present a material with great potential for future applications as antibacterial filters and sponges for photodegradation of dyes.

Keywords: Branched polypyrrole, photodegradation, antibacterial activity, titanium dioxide, zinc oxide, silver nanoparticles.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Corante Básico violeta 10 (rodamina B) à esquerda e (rodamina 6G) à direita, em vermelho seu grupo cromóforo base chamado xanteno.....	24
Figura 1.2 Principais métodos para remoção de corantes em águas residuais[6]. ...	25
Figura 1.3 Diagrama mostrando as bandas do semicondutor e mecanismos de excitação e geração de radicais hidroxilas.	27
Figura 1.4 Representação planar (esquerda) e representação poliédrica para o dióxido de titânio nas fases (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita, Ti (branco); O (vermelho).	29
Figura 1.5 Estrutura hexagonal do ZnO wurtzita; O (cinza), Zn (amarelo).	30
Figura 1.6 Ativação por luz visível do semicondutor TiO ₂ através da adsorção de corante.	31
Figura 1.7 Estrutura de três polímeros condutores.	33
Figura 1.8 Surfactante aniônico SDS.	39
Figura 1.9 Surfactante aniônico DBSA.....	39
Figura 1.10 Surfactante catiônico CTAB.	39
Figura 1.11 Surfactante não iônico triton x-100.....	40
Figura 1.12 Representação de uma micela direta.....	40
Figura 2.1 Aparato experimental usado para síntese do polipirrol ramificado.....	56
Figura 2.2 Polipirrol ramificado.....	56
Figura 2.3 Processo de oxidação do citrato dando origem a dicarboxilcetona.....	57
Figura 2.4 Esquema do crescimento das nanopartículas de prata[4].....	57
Figura 2.5 Esquema de um espectrofotômetro convencional.	59
Figura 2.6 Diagrama de Jablonski modificado.....	60
Figura 2.7 Deslocamento de Stokes	61
Figura 2.8 Sinais secundários gerados a partir de um feixe incidente de alta energia.	62
Figura 2.9 Modos de vibração fundamentais.....	65
Figura 2.10 - Ilustração da lei de Bragg. Os planos adjacentes da rede cristalina possuem espaçamento d. O feixe incide e é refletido com o mesmo ângulo θ	66
Figura 2.11 Difractogramas típicos de um material policristalino (esquerda) e de um líquido ou sólido amorfo (direita).	67
Figura 2.12 Diferença de fase entre a tensão aplicada e a corrente de resposta.	69

Figura 2.13 Diagrama de Nyquist.....	70
Figura 2.14 Diagrama de Bode	70
Figura 2.15 Circuito equivalente de Randles.....	71
Figura 2.16 Diagrama de Nyquist para o modelo de Randles.....	72
Figura 2.17 Teste de difusão em agar, à esquerda halos de inibição devido ao agente antimicrobiano nos discos, a direita perfil de difusão através do meio (Fonte: Anvisa).	74
Figura 3.1 SEM da amostra bd (máximo nível de tensão e concentração de pirrol), amostra bdf (máximo nível de tensão e concentração de CTAB e pirrol), amostra bde (máximo nível de tensão e concentração de pirrol e SDS) e amostra bdef (máximo nível de tensão e concentração de pirrol, CTAB e SDS).....	87
Figura 3.2 Importância dos parâmetros das condições de preparação no grau de polimerização (a- concentração de DBSA, b- nível de tensão, c- tempo de reação, d- concentração de pirrol, e- concentração de SDS e f- concentração de CTAB).....	88
Figura 3.3 FTIR das amostras PPy+SDS, PPy+DBSA, PPy+CTAB+DBSA e PPy+SDS+DBSA	89
Figura 3.4 Diagrama RX dos discos das amostras de PPy+SDS, PPy+DBSA, PPy+CTAB+DBSA e PPy+SDS+DBSA.	90
Figura 3.5 Gráfico de $(Abs/\lambda)^2$ vs. $1/\lambda$ para PPy + DBSA + CTAB e PPy+DBSA+CTAB+TiO ₂ em diferentes concentrações de semiconductor.....	91
Figura 3.6 Difração de raio-X do compósito (PPy +DBSA + CTAB) + TiO ₂ . A inserção mostra uma imagem de EDS sobreposta no SEM do compósito indicando a dispersão homogênea das partículas de dióxido de titânio.	92
Figura 3.7 Espectro de excitação usado na fotocatalise obtido a partir da emissão da fonte de luz.....	93
Figura 3.8 Absorção da rodamina B em solução aquosa sob ação do fotocatalisador como uma função do tempo de excitação. Na inserção é mostrada a correspondente dependência da fluorescência do corante como função do tempo de excitação.	94
Figura 3.9 Dependência da concentração relativa de corante na presença dos fotocatalisadores (PPy + DBSA + CTAB + TiO ₂ , PPy + SDS + TiO ₂ , PPy + SDS + SDS + DBSA + TiO ₂ e PPy + DBSA + TiO ₂) como uma função do tempo de excitação (luz branca) em comparação com o corante na presença de TiO ₂ puro. ...	94
Figura 4.1 SEM do compósito resultante de polipirrol ramificado/ZnO e EDS correspondente indicando a incorporação de zinco na matriz.....	107

Figura 4.2 FTIR dos compósitos (PPy ramificado/ZnO).	108
Figura 4.3 Difração de raio-X dos compósitos (PPy ramificado + ZnO).	109
Figura 4.4 Desvio no comprimento de onda relacionado com as configurações 1, 2, 3, 4 e 5 das moléculas de rodamina B degradadas.	109
Figura 4.5 Espectro de absorção da rodamina B em função do tempo.....	110
Figura 4.6 Δ_{abs} (Abs/Abs ₀) versus tempo de irradiação (minutos) e posição do pico (nm) versus tempo de irradiação.....	110
Figura 4.7 Espectro de absorção da rodamina B durante a degradação fotocatalítica realizada pelo compósito de polipirrol/ óxido de zinco.	111
Figura 4.8 Δ_{Abs} (Abs/Abs ₀) versus tempo de irradiação (min).	112
Figura 4.9 Emissão dos resíduos de rodamina B em função do tempo de excitação (atuação do coloide fotocatalisador).....	112
Figura 4.10 Espectro de fluorescência dos resíduos de rodamina B em função do tempo de excitação (atuação do compósito PPy/ZnO como fotocatalisador).	113
Figura 4.11 Espectro de absorção da rodamina 6G durante degradação fotocatalítica realizada pelo compósito de polipirrol/ óxido de zinco	114
Figura 4.12 Δ_{Abs} (Abs/Abs ₀) para a absorção máxima versus tempo de tempo de irradiação.....	114
Figura 4.13 Espectro de fluorescência dos resíduos de rodamina 6G em função do tempo de irradiação de luz na presença do compósito fotocatalisador PPy/ZnO....	115
Figura 5.1Tubo a esquerda com 5 mL de TSB e 106 UFC/mL do inóculo e à direita o mesmo tubo após a inserção de 2 mg/mL do compósito.	126
Figura 5.2 MEV das amostras de polipirrol ramificado (#1) (a), nanocompósitos PPy ramificado + Ag (#1.1) (b), TEM do polipirrol ramificado (#1) (c), MEV do polipirrol convencional (#2) (d), MEV do PPy coloidal (#4) (e) e EDX da amostra #1.1 (f)....	128
Figura 5.3 Distribuição de tamanho das nanopartículas de prata (a) e do PPy altamente solúvel (b).	128
Figura 5.4 Dependência do tamanho de partículas com a concentração relativa de estabilizante (PVA).....	129
Figura 5.5 Padrão de difração de raios-X do polipirrol puro (amostra #1) e nanocompósito polipirrol + Ag (amostra #1.1).....	130
Figura 5.6 Espectro de FTIR das amostras #1 (PPy ramificado), #1.1 (PPy ramificado/Ag), #2 (PPy convencional), #3 (PPy altamente solúvel) e #4 (PPy coloidal na inserção).	130

Figura 5.7 Imagens das zonas de inibição para o sistema #1 (PPy ramificado) e #1.1 (PPy ramificado/Ag) contra E. coli, K. pneumoniae and S. aureus e medidas dos halos de inibição (em mm).	131
Figura 5.8 Imagens das zonas de inibição fornecidas pelo polipirrol convencional (sistema #2) contra E. coli, K. pneumoniae and S. aureus e medidas dos halos de inibição (em mm).....	132
Figura 5.9 Tempo característico de morte de bactéria após variação no tempo de exposição à diferentes agentes bactericidas.....	133
Figura 6.1 Publicações com o termo polipirrol de 1962 a 2017	138
Figura 6.2 Publicações com o termo polipirrol e prata ou Ag, a esquerda 232 registros pela <i>Web of Science</i> , à direita, 225 registros pela <i>Scopus</i>	139
Figura 6.3 A esquerda, número de publicações com o termo polipirrol e dióxido de titânio, a direita número de publicações com o tempo polipirrol e óxido de zinco ...	140

INDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Descrição das amostras preparadas com as possíveis combinações de seis parâmetros (a- concentração de DBSA, b- nível de tensão, c- tempo de reação, d- concentração de pirrol, e- concentração de SDS e f- concentração de CTAB).....	84
Tabela 3.2 Área superficial dos compósitos	91

ÍNDICE DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AgNPs	Nanopartículas de prata.
BC	Banda de condução.
BV	Banda de valência.
CMC	Concentração micelar crítica
CTAB	<i>Cetyltrimethylammonium bromide</i> (Brometo de cetil trimetilamônio).
DBSA	Dodecil benzeno sulfonato.
DRX	Difratometria de raios X.
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia).
EI	Espectroscopia de Impedância.
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier).
LUMO	Orbital molecular de mais baixa energia não ocupado.
POA	Processos Oxidativos Avançados.
PPy	Polipirrol.
Pani	Polianilina.
Rb	Rodamina B.
R6G	Rodamina 6G.
SDS	<i>Sodium dodecyl sulfate</i> (Dodecil sulfato de sódio).
SEM	<i>Scanning electron microscope</i> (Microscópio eletrônico de varredura).
TEM	<i>Transmission electron microscope</i> (Microscópio eletrônico de transmissão).
TiO₂	Dióxido de titânio.
UFC	Unidades formadoras de colônias.
UV	Ultravioleta.
Vis	Visível.
ZnO	Óxido de Zinco.

SUMÁRIO

RESUMO	5
ABSTRACT	6
INDICE DE FIGURAS	7
INDICE DE TABELAS	11
INDICE DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	12
INTRODUÇÃO	17
Objetivos da tese	20
Objetivo Geral.....	20
Objetivos Específicos.....	20
1 Referencial Teórico	24
1.1 Corantes orgânicos como agentes poluidores	24
1.2 Processos Oxidativos Avançados (POA).....	26
1.2.1 Fotocatálise Heterogênea.....	26
1.2.2 Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	28
1.2.3 Óxido de zinco (ZnO).....	30
1.2.4 Métodos para ativação dos semicondutores em POAs sob incidência de luz visível	31
1.2.4.1 Modificação de superfície.....	31
1.3 Polímeros condutores	32
1.3.1 Síntese de polipirrol	33
1.3.1.1 Síntese química	34
1.3.1.2 Síntese eletroquímica do polipirrol ramificado.....	36
1.4 Surfactantes.....	38
1.5 Contaminação por bactérias	41
1.5.1 A ação bactericida da prata.....	43
1.5.2 Polímeros condutores como agentes antimicrobianos: possível mecanismo de ação.....	44

1.6	Referências.....	46
2	Métodos de síntese e caracterização.....	56
2.1	Síntese do polipirrol	56
2.2	Síntese de nanopartículas de prata	57
2.2.1	Método de Turkevich (síntese com citrato).....	57
2.3	Métodos de Caracterização	58
2.3.1	Espectroscopia de Absorção na região do UV/Vis	58
2.3.1.1	Lei de Lambert-Beer	58
2.3.2	Espectroscopia de Fluorescência	60
2.3.3	Microscopia eletrônica	62
2.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	63
2.3.5	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	64
2.3.6	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês Fourier transform infrared spectroscopy).....	64
2.3.7	Difratometria de Raios X.....	66
2.3.8	BET (Método Brunauer, Emmett, and Teller)	67
2.3.9	Espectroscopia de Impedância.....	67
2.3.9.1	Diagrama de Nyquist e diagrama de Bode para análise de Impedância	70
2.3.9.2	Modelo de Circuito Equivalente Eletroquímico de Randles.....	71
2.4	Método de difusão em Ágar	73
2.5	Tempo de morte.....	75
2.6	Referências.....	76
3	Síntese e Caracterização de fotocatalisadores a base de polipirrol ramificado /dióxido de titânio.....	80
3.1	Resumo.....	81
3.2	Introdução	82
3.3	Experimental	82

3.3.1	Síntese das fibras de polipirrol ramificadas	83
3.3.2	Síntese das fibras ramificadas de polipirrol/dióxido de titânio	85
3.3.3	Preparação dos discos	85
3.3.4	Medidas de fotodegradação	85
3.3.5	Determinação do band gap ótico dos compósitos resultantes.....	86
3.4	Resultados e discussão	86
3.4.1	Otimização da matriz polimérica ramificada	86
3.4.2	Aplicação do polímero otimizado como fotocatalisador	91
3.5	Conclusão	97
3.6	Agradecimentos	97
3.7	Referências.....	98
4	Atividade Fotocatalítica de Compósitos de ZnO diante de Rodamina B e Rodamina 6G	101
4.1	Resumo.....	102
4.2	Introdução	103
4.3	Experimental	105
4.3.1	Materiais	105
4.3.2	Síntese	105
4.3.3	Fotodegradação.....	106
4.3.4	Caracterização.....	106
4.4	Resultados e discussões	106
4.4.1	Caracterização Estrutural	107
4.4.2	Estudo da fotodegradação.....	109
4.5	Conclusão	116
4.6	Agradecimentos	116
4.7	Referências.....	117
5	Comportamento antibacteriano do polipirrol: A influência da morfologia e incorporação de aditivos	120

5.1	Resumo.....	121
5.2	Introdução.....	122
5.3	Experimental.....	124
5.3.1	Materiais e métodos.....	124
5.3.2	Síntese.....	124
5.3.2.1	Polipirrol ramificado (#1) e nanocompósito PPy ramificado/Ag (#1.1)	124
5.3.2.2	Polipirrol convencional (#2).....	125
5.3.2.3	Polipirrol altamente solúvel (#3).....	125
5.3.2.4	Polipirrol-Prata coloidal (#4).....	125
5.3.3	Testes de atividade antibacteriana.....	126
5.4	Resultados e discussões.....	127
5.4.1	Morfologia.....	127
5.4.2	Estrutura.....	129
5.4.3	Atividade antibacteriana.....	131
5.5	Conclusão.....	134
5.6	Agradecimentos.....	134
5.7	Referências.....	135
6	Prospecção científica e tecnológica.....	138
6.1	Prospecção científica.....	138
6.2	Prospecção tecnológica.....	140
7	Conclusões gerais.....	142
8	Anexos(Artigos publicados).....	143

INTRODUÇÃO

A água é a substância mais abundante no planeta, mesmo que disponível em diferentes quantidades e lugares, possuindo um papel fundamental na vida humana e do meio ambiente e sendo insubstituível pois não há vida sem ela [1]. Em todo o mundo a água é usada com várias finalidades, como consumo, geração de energia, navegação, aquí e agricultura entre outras [2], além de representar o maior constituinte de todos os organismos vivos. No Brasil tem-se uma abundante disposição de recursos hídricos, sendo o desperdício um antigo costume.

De acordo com White e colaboradores [3], a maior parte da água usada não é consumida e normalmente retorna à fonte sem qualquer alteração notória na qualidade. Muitas vezes isso ocorre pelo uso da água como transportadora de resíduos, estes por sua vez costumam ser tóxicos, trazendo danos graves onde são despejados, como em rios, lagos e lençóis freáticos.

Outro problema grave está relacionado à concentração de população carente em periferias que não possuem serviços de saneamento, contribuindo para a formação de poluição concentrada pela deposição de lixo e resíduos domiciliares. Além dos resíduos domésticos, os resíduos industriais colocam a saúde humana e o meio ambiente em perigo. A exposição humana a resíduos industriais tem levado a efeitos nocivos à saúde, irritações pulmonares e cutâneas, náuseas, cânceres, anomalias reprodutivas e outros [4, 5]. De acordo com um relatório do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), 323 milhões de pessoas na África, na Ásia e na América Latina estão correndo risco de contrair doenças devido à crescente contaminação da água nessas regiões do planeta [6]. Ainda segundo esse relatório, a existência de poluentes nas águas desses locais, teve um aumento registrado de mais de 50% e ao menos 3,4 milhões de pessoas morrem a cada ano por falta de tratamento adequado da água utilizada para consumo.

Dentre os diversos tipos de poluentes aquáticos, encontram-se os corantes residuais (por exemplo, da indústria têxtil, indústria de papel, a própria indústria dos corantes e seus intermediários, indústria farmacêutica etc), que são poluentes ativos de fontes de água ou em sistemas de tratamento de água [7]. Anualmente, 700 mil toneladas de corantes têxteis são produzidos em todo mundo, dentre os quais 15% é perdido durante o processo de tingimento [8]. Cerca de 30% desses corantes são usados em excesso, correspondendo a 1000 toneladas por ano, sendo que 2 a 20%

são diretamente despejados como efluentes em diferentes ambientes aquáticos [7]. Esse material descartado das indústrias compreende um largo grupo de compostos orgânicos que causam a coloração dos efluentes e perda da vida aquática [9], além de serem carcinogênicos [10], o que torna urgentemente necessária a remoção eficiente desses corantes orgânicos das águas residuais. Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea, através do uso de semicondutores como ZnO e TiO₂, mostra um grande potencial para degradação desses corantes em água [11, 12]. Nos últimos anos, alguns estudos publicados mostraram que a combinação de polímeros condutores e semicondutores melhorou o desempenho fotocatalítico desses materiais sob irradiação UV e solar [11, 13].

Assim como o tratamento de corantes em águas residuais, nos últimos anos o desenvolvimento de novos materiais com atividade bactericida tem se tornado foco de muitas pesquisas [14-17]. Mesmo nos países desenvolvidos, podem ocorrer problemas na qualidade da água usada para o consumo e isso tem um impacto considerável na saúde pública. A causa exata desses problemas pode ser difícil de determinar e o tratamento ineficiente das fontes de fornecimento dessa água podem resultar em microorganismos indesejados nos sistemas de distribuição [18]. Dentre outros motivos para os esforços no que tange a produção de novos materiais bactericidas, está o grande número de doenças causadas por essa água inadequada ao consumo e o surgimento de novas bactérias resistentes aos antibióticos convencionais [19]. A resistência dessas bactérias patogênicas limita a eficácia dos antibióticos aumentando significativamente a probabilidade de que se falhe o tratamento com antibióticos convencionais bem como a mortalidade dos pacientes [20]. Além disso, diante da escassez de água de muitas regiões do planeta, a utilização de efluentes de esgotos domésticos tratados tem se mostrado uma alternativa promissora, contudo o risco da dispersão de coliformes fecais e de outras bactérias pode ser minimizado se houver um manejo adequado do esgoto sanitário [21]. É possível encontrar na literatura diversos trabalhos que mostram a eficiência das nanopartículas de prata (AgNPs) na atividade antibacteriana [14, 15], inclusive contra bactérias resistentes [16, 17]. Além das AgNPs, é reportado em alguns trabalhos o mesmo efeito antimicrobiano em polímeros condutores, de tal maneira que sua combinação pode resultar em uma sinergia e conseqüentemente em uma atividade bactericida mais elevada [22, 23].

Diante desse problema de nível mundial, esta tese de doutorado teve como objetivo desenvolver uma matriz polimérica capaz de ocluir nanopartículas metálicas, tais como o dióxido de titânio, óxido de zinco e prata para, dependendo do aditivo incorporado, agir como fotodegradante de corantes ou como um agente bactericida.

Objetivos da tese

Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar um novo compósito polimérico ramificado à base de polipirrol e nanopartículas de óxido de zinco e dióxido de titânio com aplicação em fotocatalise heterogênea e um à base de polipirrol e nanopartículas de prata para atividade antibacteriana.

Objetivos Específicos

Estudar a influência dos parâmetros de síntese, tais como concentração de reagentes, tempo de síntese e tensão aplicada, na formação da matriz polimérica ramificada.

Sintetizar nanopartículas de prata.

Preparar compósitos matriz polimérica ramificada/nanopartículas metálicas através da inserção de nanopartículas de óxido de zinco, nanopartículas de dióxido de titânio e nanopartículas de prata.

Utilizar o compósito de polipirrol ramificado/TiO₂ e polipirrol ramificado/ZnO para fotodegradar os corantes rodamina B e rodamina 6G sob luz solar e comparar sua eficiência de fotodegradação deste último em relação ao coloide à base de óxido de zinco.

Quantificar a atividade inibitória do polipirrol ramificado e do compósito polipirrol ramificado/nanopartículas de prata para as bactérias *E. coli*, *K. pneumoniae* e a *S. aureus*.

Determinar o tempo de morte para as bactérias *E. coli*, *K. pneumoniae* e a *S. aureus* expostas ao polipirrol ramificado e o compósito polipirrol ramificado/nanopartículas de prata.

Referências

- [1] DONADIO, N.M.M.; GALBIATTI, J.A. ; PAULA, R.D. Qualidade da água de nascentes com diferentes usos do solo na bacia hidrográfica do Córrego Rico, São Paulo, Brasil. **Engenharia Agrícola**, v. 25, n. 1, p. 115-125, 2005.
- [2] COMMENT, A.C. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Rev Saúde Pública**, v. 36, n. 3, p. 370-4, 2002.
- [3] WHITE, P.A. ; RASMUSSEN, J.B. The genotoxic hazards of domestic wastes in surface waters. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 410, n. 3, p. 223-236, 1998. ISSN 1383-5742.
- [4] HOUK, V.S. The genotoxicity of industrial wastes and effluents. **Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology**, v. 277, n. 2, p. 91-138, 1992/08/01 1992. ISSN 0165-1110. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/01651109290001P> >.
- [5] WANG, Q. ; YANG, Z. Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 358-365, 2016. ISSN 0269-7491.
- [6] (UNEP), U.N.E.P. **A Snapshot of the World's Water Quality: Towards a global assessment**. PROGRAMME, U.N.E. Nairobi, Kenya: 162pp p. 2016.
- [7] CARMEN, Z. ; DANIELA, S. Textile organic dyes—characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents—a critical overview. **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update**, p. 55-81, 2012.
- [8] ZANGENEH, H.et al. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1-36, 6/25/ 2015. ISSN 1226-086X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14005838> >.
- [9] GHOSH, A. ; MONDAL, A. Fabrication of stable, efficient and recyclable p-CuO/n-ZnO thin film heterojunction for visible light driven photocatalytic degradation of organic dyes. **Materials Letters**, v. 164, p. 221-224, 2/1/ 2016. ISSN 0167-577X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X15307977> >.
- [10] JIAO, C.et al. Synthesis of magnetic nanoporous carbon from metal-organic framework for the fast removal of organic dye from aqueous solution. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 407, p. 24-30, 6/1/ 2016. ISSN 0304-8853. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885316300312> >.
- [11] SANGARESWARI, M. ; MEENAKSHI SUNDARAM, M. Development of efficiency improved polymer-modified TiO₂ for the photocatalytic degradation of an organic dye from wastewater environment. **Applied Water Science**, v. 7, n. 4, p. 1781-1790, July 01 2017. ISSN 2190-5495. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0351-6> >.
- [12] MADY, A.H.et al. Facile microwave-assisted green synthesis of Ag-ZnFe₂O₄@rGO nanocomposites for efficient removal of organic dyes under UV- and visible-light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, n. Supplement C, p. 416-427, 2017/04/01/ 2017.

- ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337316307962> >.
- [13] MUTHIRULAN, P.;DEVI, C.K.N. ; SUNDARAM, M.M. Facile synthesis of novel hierarchical TiO₂@ Poly (o-phenylenediamine) core–shell structures with enhanced photocatalytic performance under solar light. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 620-627, 2013. ISSN 2213-3437.
- [14] MOKHENA, T.C. ; LUYT, A.S. Electrospun alginate nanofibres impregnated with silver nanoparticles: Preparation, morphology and antibacterial properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, n. Supplement C, p. 304-312, 2017/06/01/ 2017. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861717301984> >.
- [15] KYAW, K.et al. Silver Nanoparticles as Potential Antibiofilm Agents against Human Pathogenic Bacteria. **Chemistry Letters**, v. 46, n. 4, p. 594-596, 2017/04/05 2017. ISSN 0366-7022. Disponível em: < <https://doi.org/10.1246/cl.161198> >. Acesso em: 2017/11/30.
- [16] MAHMOUD, W.;ELAZZAZY, A.M. ; DANIAL, E.N. In vitro evaluation of antioxidant, biochemical and antimicrobial properties of biosynthesized silver nanoparticles against multidrug-resistant bacterial pathogens. **Biotechnology & Biotechnological Equipment**, v. 31, n. 2, p. 373-379, 2017/03/04 2017. ISSN 1310-2818. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/13102818.2017.1282836> >.
- [17] ARUL, D.et al. Antibacterial efficacy of silver nanoparticles and ethyl acetate’s metabolites of the potent halophilic (marine) bacterium, Bacillus cereus A30 on multidrug resistant bacteria. **Pathogens and Global Health**, v. 111, n. 7, p. 367-382, 2017/10/03 2017. ISSN 2047-7724. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/20477724.2017.1390829> >.
- [18] ABBERTON, C.L.et al. Survival, biofilm formation, and growth potential of environmental and enteric Escherichia coli strains in drinking water microcosms. **Applied and environmental microbiology**, v. 82, n. 17, p. 5320-5331, 2016. ISSN 0099-2240.
- [19] MORONES, J.R.et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, n. 10, p. 2346, 2005. ISSN 0957-4484.
- [20] PANÁČEK, A.et al. Silver nanoparticles strongly enhance and restore bactericidal activity of inactive antibiotics against multiresistant Enterobacteriaceae. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 142, p. 392-399, 6/1/ 2016. ISSN 0927-7765. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776516301515> >.
- [21] ALCILENE MORAIS, M.et al. Contaminação microbiológica o perfil do solo por águas residuárias. **HOLOS**, v. 3, p. 76-83, 2016. ISSN 1807-1600.
- [22] MARÁKOVÁ, N.et al. Antimicrobial activity and cytotoxicity of cotton fabric coated with conducting polymers, polyaniline or polypyrrole, and with deposited silver nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 396, n. Supplement C, p. 169-176, 2017/02/28/ 2017. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433216323856> >.
- [23] FIROZ BABU, K.et al. One pot synthesis of polypyrrole silver nanocomposite on cotton fabrics for multifunctional property. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1557-1563, 2012/11/06/

2012. ISSN 0144-8617. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712006868>>.

Referencial Teórico

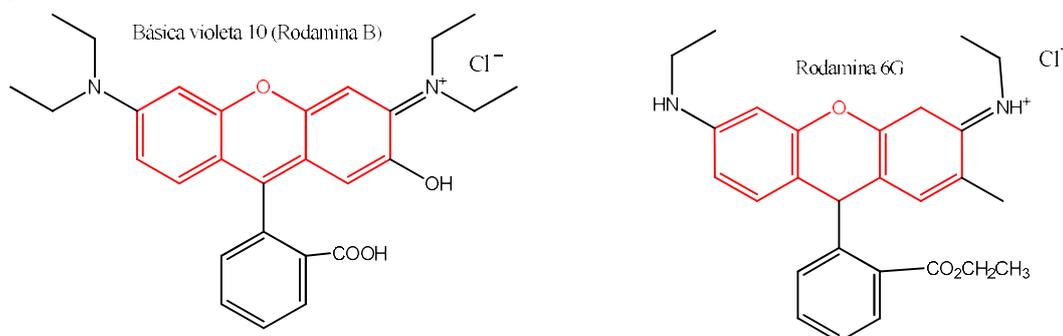
1.1 Corantes orgânicos como agentes poluidores

Corantes são compostos químicos que tem por finalidade dar cor e/ou brilho a outras substâncias, tendo amplo emprego na indústria têxtil, de cosméticos, de alimentos e outras [1]. Em 1856, Henry Perkin descobriu acidentalmente o primeiro corante sintético, a malva ou malveína, e desde então 10000 diferentes corantes e pigmentos tem sido fabricados em escala industrial [2]. Os corantes têxteis, em especial, causam impacto no meio ambiente devido a serem de difícil degradação [3].

É comum a classificação dos corantes em função do seu grupo cromóforo. A grande maioria dessas substâncias usadas em escala industrial são azo derivados ($-N=N-$) [4], embora derivados da antraquinona, do índigo, trifenilmetanos, xantenos, sulforosos e ftalocianinas sejam frequentemente usados [5]. Quando levado em conta a carga desses corantes, os mesmos podem ser classificados em ácidos ou aniônicos (carregado negativamente), básicos ou catiônicos (carregado positivamente), reativo (alguns corantes aniônicos usados na indústria têxtil), mordantes (contém um íon metálico), vat quando é derivado do índigo natural e disperso quando é um não-iônico usado em dispersão aquosa [6]. Dessa maneira a nomenclatura usual dos corantes leva um prefixo associado à sua característica seguido de sua cor e um número de ordem.

A Figura 1.1 mostra dois corantes da classe dos xantenos, com caráter básico e altamente solúveis, comercialmente chamados de Rodamina B e Rodamina 6G.

Figura 1.1 Corante Básico violeta 10 (rodamina B) à esquerda e (rodamina 6G) à direita, em vermelho seu grupo cromóforo base chamado xanteno.



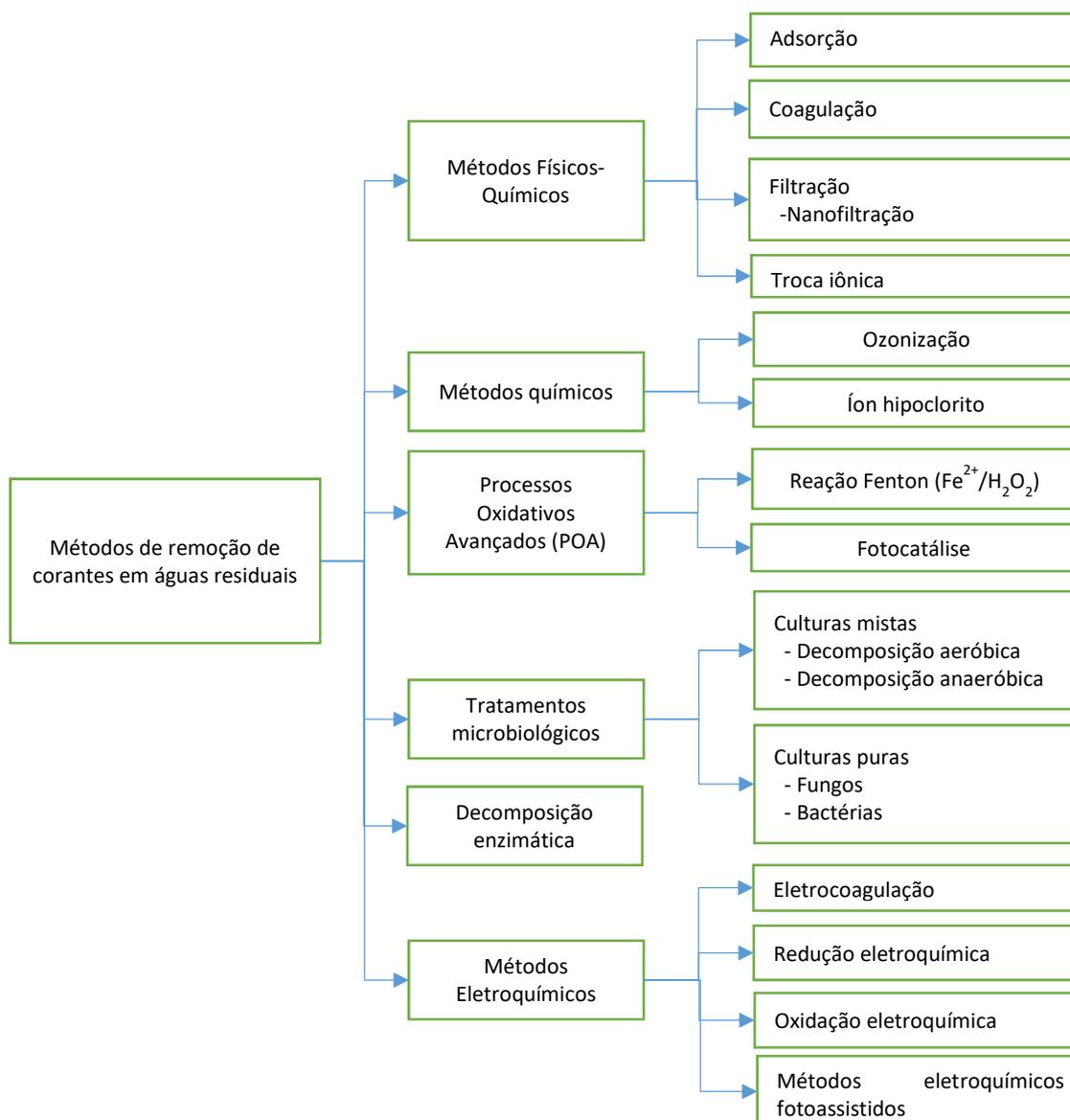
Essas rodaminas são amplamente usadas como corantes têxteis e em alimentos, sendo também um conhecido marcador fluorescente [7, 8]. Esses corantes

Cap. 1

possuem estudos que mostram seu caráter carcinogênico, além de toxicidade reprodutiva e neurotoxicidade em relação a animais e humanos [8, 9].

Diversos tratamentos físicos, químicos e biológicos podem ser aplicados para a purificação de águas residuais, como é mostrado na Figura 1.2.

Figura 1.2 Principais métodos para remoção de corantes em águas residuais[6].



Métodos físico-químicos tradicionais incluem adsorção através de suportes orgânicos ou inorgânicos, coagulação por cal (óxido de cálcio), alumínio ou sais de ferro, filtração e troca iônica. Essas técnicas levam a uma descoloração eficiente, entretanto sua aplicação é limitada pela formação de resíduos e/ou pela necessidade de trocar regularmente os materiais adsorventes [6]. Métodos químicos mais poderosos como ozonização e oxidação com íon hipoclorito, bem como os processos oxidativos avançados tais como o reagente de Fenton e sistemas fotocatalíticos

Cap. 1

forneem uma descolorização rápida juntamente com a degradação do corante, embora sejam onerosos em muitos casos. A aplicação de microorganismos para a biodegradação de corantes sintéticos também tem sido usada na descoloração e degradação de corantes, embora esse tratamento não seja muito eficiente pois a maioria dos compostos são quimicamente estáveis e resistentes a ataques microbiológicos [6]. No caso da decomposição enzimática, as características que são adequadas para a decomposição de corantes tem recebido forte atenção e requerem um conhecimento amplo dos processos enzimáticos envolvidos [5]. Os métodos eletroquímicos, também encontrados na Figura 1.2 utilizam o elétron como agente principal, mas também necessitam da presença de eletrólitos de suporte [10].

1.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados ou simplesmente POA, são métodos que se fundamentam na formação do radical hidroxila ($\bullet OH$), que por causa do seu alto poder oxidante, é responsável pela degradação de diversos poluentes com elevada eficiência e em baixo tempo de exposição [11, 12]. Dessa forma, compostos orgânicos e inorgânicos, e até mesmo microorganismos são degradados ou transformados em substâncias menos nocivas [13].

Os radicais hidroxilas podem ser gerados através de reações com fortes oxidantes, como o ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) [14], semicondutores como o TiO_2 [15] e o ZnO [16] e radiação ultravioleta (UV) [17].

Os POAs podem ser separados em sistemas homogêneos, em que não é utilizado um catalisador na forma sólida, e em sistemas heterogêneos, que usam catalisadores semicondutores durante a reação. Nessa tese, devido à versatilidade, baixo custo e sustentabilidade [18], foi usada a fotocatalise heterogênea, em que foram utilizados os semicondutores TiO_2 e ZnO como agentes catalisadoras.

1.2.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea pode ser descrita como a aceleração de uma foto-reação na presença de um catalisador, normalmente esse processo se dá pela ativação de um semicondutor através da incidência de luz solar ou luz artificial [18]. Esse material é caracterizado por uma estrutura de bandas eletrônicas, em que a

Cap. 1

banda de energia mais alta ocupada (chamada banda de valência [BV]) e a banda desocupada de menor energia (banda de condução [BC]) são separadas por um *bandgap*, uma região de energias proibidas em um cristal perfeito [13]. Quando se é feita a irradiação há a absorção de fótons com energia superior ao *bandgap* promovendo a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando uma lacuna (h^+) na banda de valência [19]. O potencial positivo dessas lacunas são responsáveis pela produção de radicais $\bullet OH$ devido a água adsorvida na superfície do semicondutor. O esquema abaixo (Figura 1.3) mostra as reações desse processo.

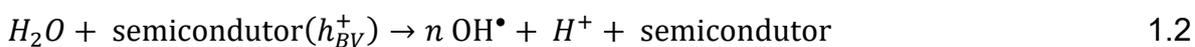
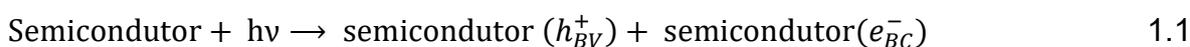
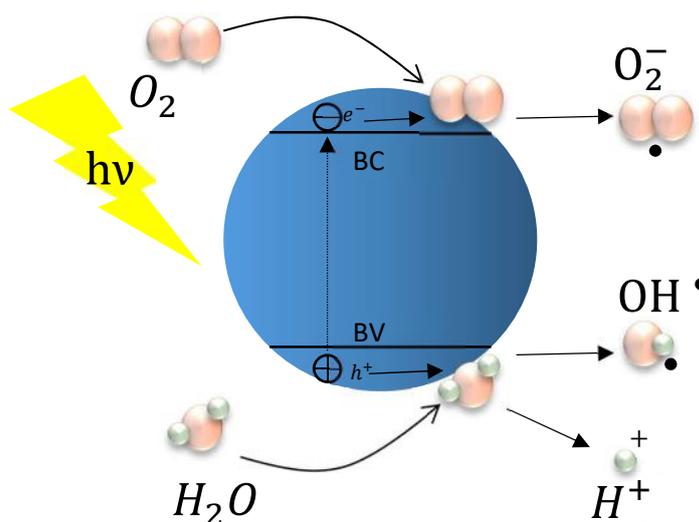


Figura 1.3 Diagrama mostrando as bandas do semicondutor e mecanismos de excitação e geração de radicais hidroxilas.



Além dessas reações, o oxigênio pode aprisionar um elétron na banda de condução (Figura 1.3) na forma do íon superóxido, $O_2^{\bullet -}$, assim evitando o processo de recombinação elétron-lacuna, além de levar à formação e quebra de peróxido de hidrogênio que dá origem a mais radicais hidroxilas, conforme mostrado abaixo:



Cap. 1



Existem vários trabalhos que utilizam a fotocatalise heterogênea sob iluminação de luz solar [16, 17, 20, 21]. Porém, se for levado em conta semicondutores usuais como o TiO_2 e o ZnO , a energia necessária para ativação dos seus elétrons da banda de valência está na faixa do ultravioleta, que corresponde a apenas 3% do espectro de luz solar [22]. Assim, a síntese de novos sistemas catalisadores que propiciem a maior absorção na região visível é necessária para o uso desse POA utilizando luz natural. Como dito anteriormente, os semicondutores mais comuns na literatura são o dióxido de titânio e o óxido de zinco que merecem um pouco mais de atenção.

1.2.2 Dióxido de Titânio (TiO_2)

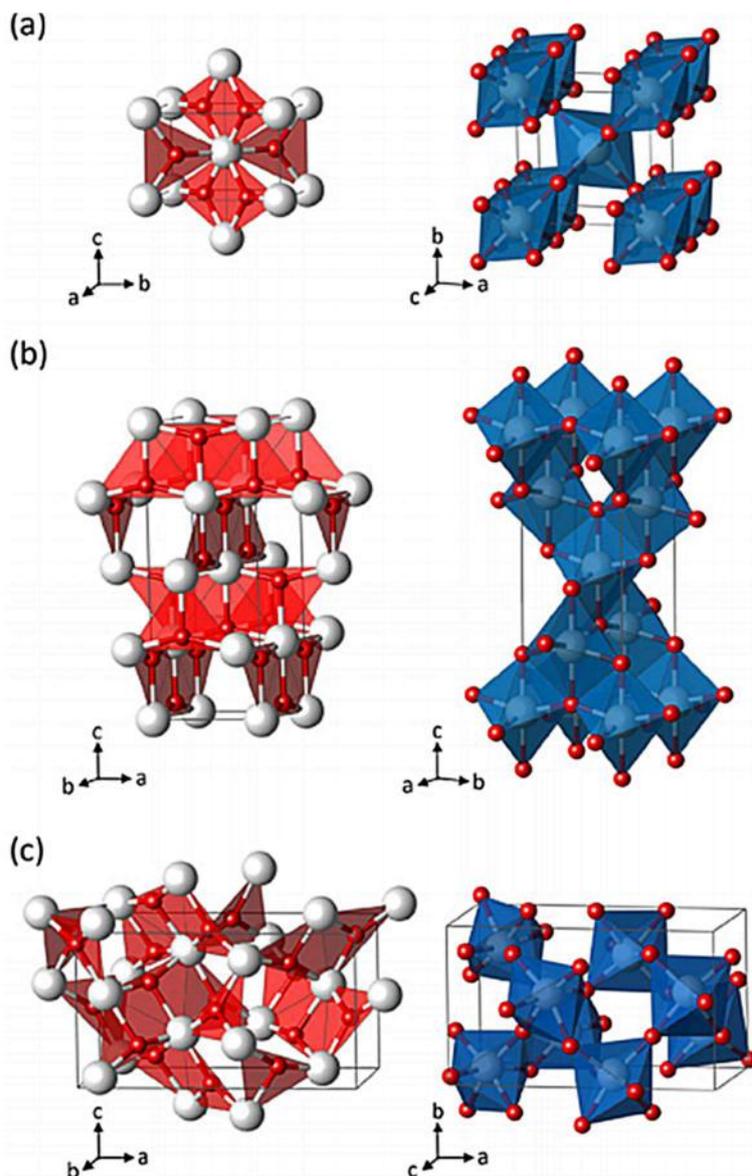
Este semicondutor pode ser encontrado em diversas aplicações, como dispositivos sensores [23], adsorvedor para remoção de metais pesados [24] e células solares [25]. Além disso é considerado o mais utilizado nos processos fotocatalíticos devido a diversas características como a sua ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade em água, é passível de imobilização em sólidos, possui custo baixo e não é tóxico [11].

A atividade fotocatalítica do TiO_2 depende fortemente da estrutura, defeitos, impurezas e da morfologia da superfície. O TiO_2 pode ser encontrado em três formas alotrópicas, anatase, rutilo e brookita (Figura 1.4), sendo mais comum as duas primeiras. Considerando fases puras, é aceito que a fase anatase exibe uma atividade fotocatalítica maior em comparação com a fase rutilo, mesmo esta última possuindo maior capacidade de absorção solar levando em conta seu *bandgap* menor. A razão

Cap. 1

disso, entre outras causas, é pela capacidade maior em fotoabsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas, uma baixa recombinação elétron-lacuna (cerca de uma ordem de magnitude maior), um tamanho de grão menor que a fase rutilo e área superficial maior [26].

Figura 1.4 Representação planar (esquerda) e representação poliédrica para o dióxido de titânio nas fases (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita, Ti (branco); O (vermelho).



Mesmo possuindo uma menor taxa de recombinação elétrons-lacuna em relação às outras fases, a importância desse parâmetro pode ser verificada em trabalhos que buscam diminuir essa taxa de recombinação de carga, visando um tempo de reação maior na superfície do fotocatalisador e conseqüentemente maior eficiência na formação de radicais hidroxilas [27, 28].

Cap. 1

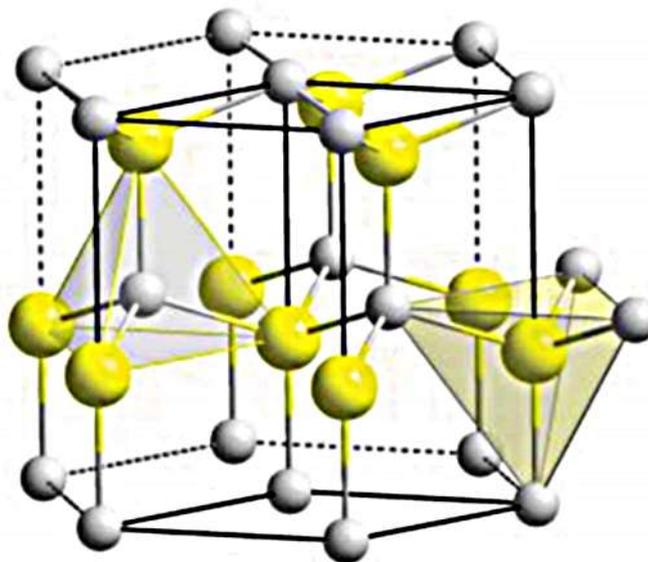
1.2.3 Óxido de zinco (ZnO)

Esse semicondutor, assim como o TiO_2 , possui uma vasta gama de aplicações na literatura, entre as quais se destacam células solares [29-31], sensores [32-34], LEDs [35, 36] e fotocatalise heterogênea, foco principal desse trabalho.

A rápida transferência de elétrons para a molécula de oxigênio torna o TiO_2 um semicondutor mais eficaz para a degradação fotocatalítica de poluentes, entretanto, o uso desse semicondutor não é economicamente viável para aplicações em larga escala [37]. Dessa maneira, o ZnO aparece como uma alternativa interessante e viável uma vez que seus mecanismos de fotodegradação se mostram similares aos do TiO_2 , além de que o ZnO absorve uma maior fração do espectro UV e tem seu pico de absorção em torno de 425 nm [38].

Alguns trabalhos verificam melhor atividade fotocatalítica com o uso do ZnO em comparação com o TiO_2 , como é o caso de Sakthivel e colaboradores [39]. A estrutura do óxido de zinco wurtzita pode ser vista na Figura 1.5.

Figura 1.5 Estrutura hexagonal do ZnO wurtzita; O (cinza), Zn (amarelo).



Cap. 1

1.2.4 Métodos para ativação dos semicondutores em POAs sob incidência de luz visível

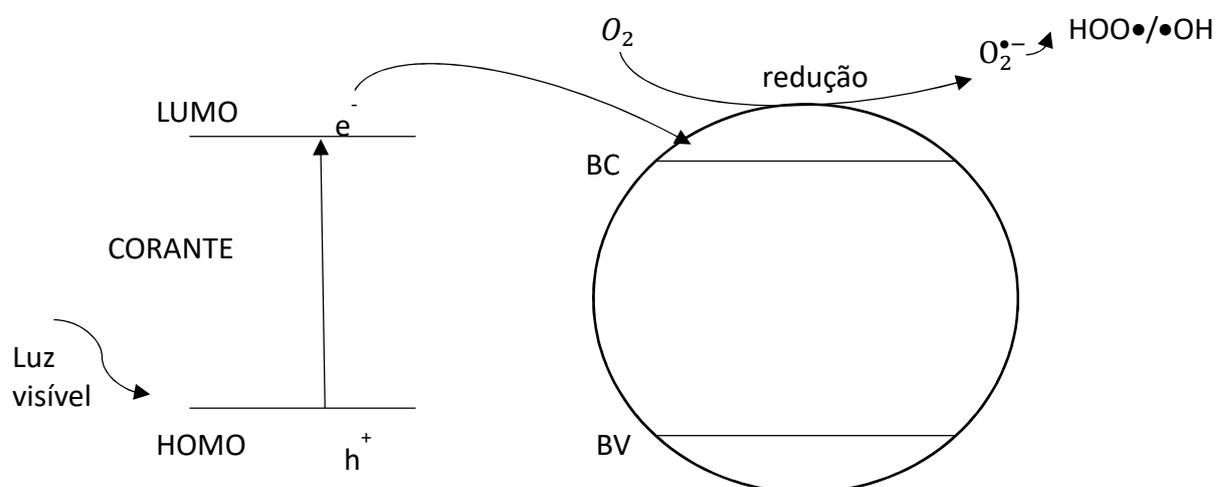
Como já visto, as bandas de absorção dos principais semicondutores usados nos POAs estão na região do ultravioleta, sendo então inativos na região da luz visível, que é maior parte da luz solar. Pesquisas recentes mostram interesse na modificação das propriedades eletrônicas e ópticas desses óxidos metálicos para purificação de água sob iluminação de luz visível [40-44]. Algumas técnicas têm sido utilizadas para esse fim, como a dopagem com metal [41] ou não metal [42], acoplamento com outros semicondutores [43] ou uma modificação de superfície [40].

1.2.4.1 Modificação de superfície

Modificação por corante

Esse tipo de modificação já foi utilizada em nosso grupo de pesquisa [45, 46]. Basicamente a adsorção do corante na superfície do semicondutor facilita a transferência de elétrons entre eles. Essa interação, no caso desses trabalhos anteriores do grupo, se dá pela formação de agregados pre-micelares formados pelo surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). Nesse sistema, as moléculas de corante adsorvidas na superfície são excitadas através da irradiação no visível e injetam elétrons na banda de condução (BC) do semicondutor hospedeiro Figura 1.6.

Figura 1.6 Ativação por luz visível do semicondutor TiO_2 através da adsorção de corante.



A injeção de elétrons é favorável devido ao potencial mais negativo do orbital molecular de mais baixa energia não ocupado (LUMO, do inglês “*Lowest Unoccupied*”

Cap. 1

Molecular Orbital”) do corante quando comparado com o potencial da banda de condução do TiO₂.

Os elétrons injetados pelo corante reagem com o oxigênio na superfície do semicondutor formando radicais superóxido e radicais peróxido de hidrogênio, de maneira similar ao que acontece com o elétron excitado através de UV na banda de valência do semicondutor (veja Eqs. 1.3 a 1.9).

Preparação de compósitos poliméricos com óxidos metálicos

A utilização de polímeros para modificação de superfície dos semicondutores é outro tipo de modificação usada no nosso grupo, inclusive, alvo desta tese [47, 48]. Nesse caso, um polímero conjugado realiza o mesmo papel que o corante visto anteriormente, em que há a injeção de elétrons do polímero para a banda de condução dos semicondutores, sejam eles TiO₂ ou ZnO. Devido a sua baixa solubilidade em água, os polímeros são ativadores mais estáveis quando comparados aos corantes [40]. Nesta tese, foi usado como polímero ativador o polímero condutor polipirrol.

1.3 Polímeros condutores

Polímeros condutores tem atraído o interesse de muitos pesquisadores uma vez que suas propriedades permitem a sua utilização em várias aplicações como sensores [49-51], atuadores, como os músculos artificiais [52, 53], dispositivos de armazenamento [54-56], microeletrônica [57-59] e muitas outras. Desde a década de 80, a descoberta de que é possível controlar a condutividade elétrica em polímeros deixando de ser isolante levou a um esforço substancial para a síntese de polímeros condutores.

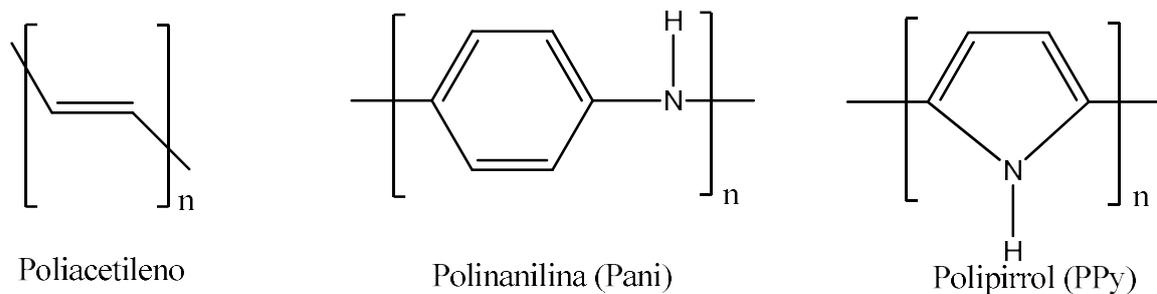
A descoberta essencial para o desenvolvimento dos polímeros condutores foi a de que o polímero inorgânico poli nitreto de enxofre (SN_x) apresenta comportamento metálico e que sua condutividade pôde ser elevada pela exposição a agentes oxidantes [60]. Outro grande avanço na área dos polímeros condutores se deu após 1977, quando essa mesma química de redução foi aplicada ao poliacetileno (Figura 1.7), um polímero orgânico conjugado intrinsecamente isolante. Através de sua exposição à agentes oxidantes ou redutores, as cadeias poliméricas adquirem cargas positivas ou negativas, através da inserção de contra-íons [61], tornando o polímero

Cap. 1

condutor. Esse processo normalmente é denominado de “dopagem” pela analogia clara ao processo de dopagem em semicondutores inorgânicos [60].

Um polímero é chamado ‘polímero conjugado’ por causa de suas ligações simples e duplas alternadas na cadeia principal [62-64]. Essa ligação π em sua cadeia permite com que os elétrons desloquem através de todo o sistema, tornando compartilháveis por muitos átomos. Esses elétrons não localizados podem se mover pelo sistema e assim se tornarem os portadores de carga para tornar o polímero condutor. Dessa maneira o processo de dopagem de um polímero conjugado consiste na remoção de elétrons do esqueleto principal resultando em cátions ou adicionando elétrons resultando em ânions [65]. Esses portadores de carga saltam de uma molécula para a próxima aumentando a condutividade e criando cargas positivas (lacunas) nos carbonos, ou seja, tornando-os carregados positivamente, a partir daí denomina-se esses carbonos por radical cátion ou pólaron [66]. Esses pólarons são balanceados por contra-ions negativos introduzidos durante a síntese [67]. Os polímeros condutores polipirrol (PPy) e polianilina (Pani) (Figura 1.7) são alguns dos mais estudados na literatura devido as suas melhores características térmica, química, estabilidade ambiental e condutividade elétrica [62, 68].

Figura 1.7 Estrutura de três polímeros condutores.



1.3.1 Síntese de polipirrol

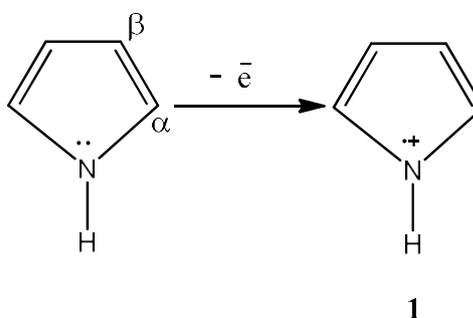
Esse polímero pode ser preparado através de oxidação química ou eletroquímica do monômero de pirrol em meio aquoso, em que as condições de preparação e a introdução de aditivos durante a reação influenciam nas propriedades finais do polímero condutor [68].

Cap. 1

1.3.1.1 Síntese química

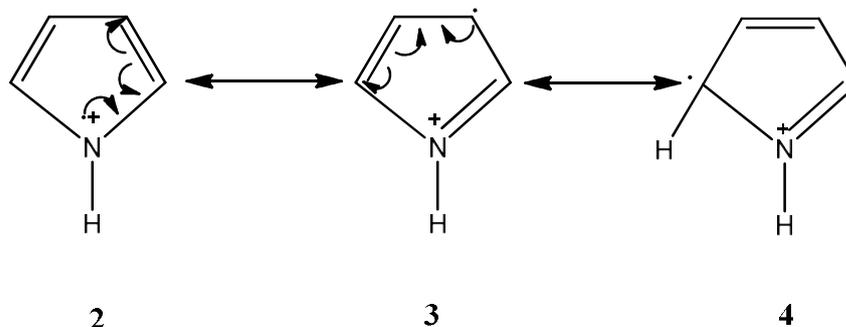
Nesse tipo de síntese, a oxidação do pirrol é feita através de um agente redutor que pode ser o FeCl_3 , Br_2 , I_2 , CuCl_2 bem como outros sais de Ferro (III) e Cobre (II). O mecanismo sugerido pela literatura [69, 70] para o processo de polimerização química pode ser visto abaixo.

Durante a oxidação do pirrol, é formado um intermediário (radical cátion[1]) muito reativo devido à presença de um número ímpar de elétrons e uma carga positiva (Esquema 1). Essa etapa representa a oxidação do monômero em função da presença de um dos agentes redutores descritos acima.



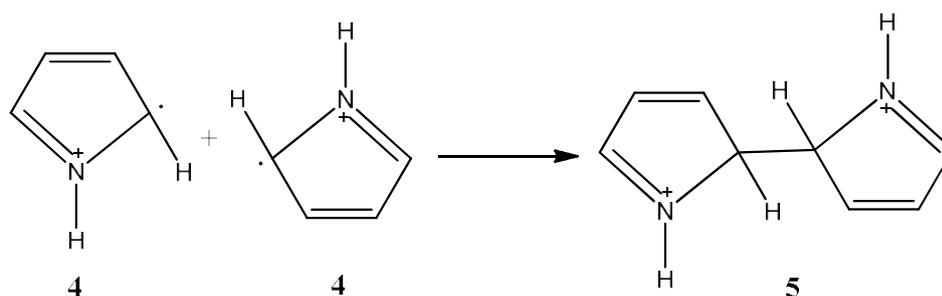
Esquema 1

As outras formas ressonantes desse cátion são mostradas abaixo (Esquema 2):



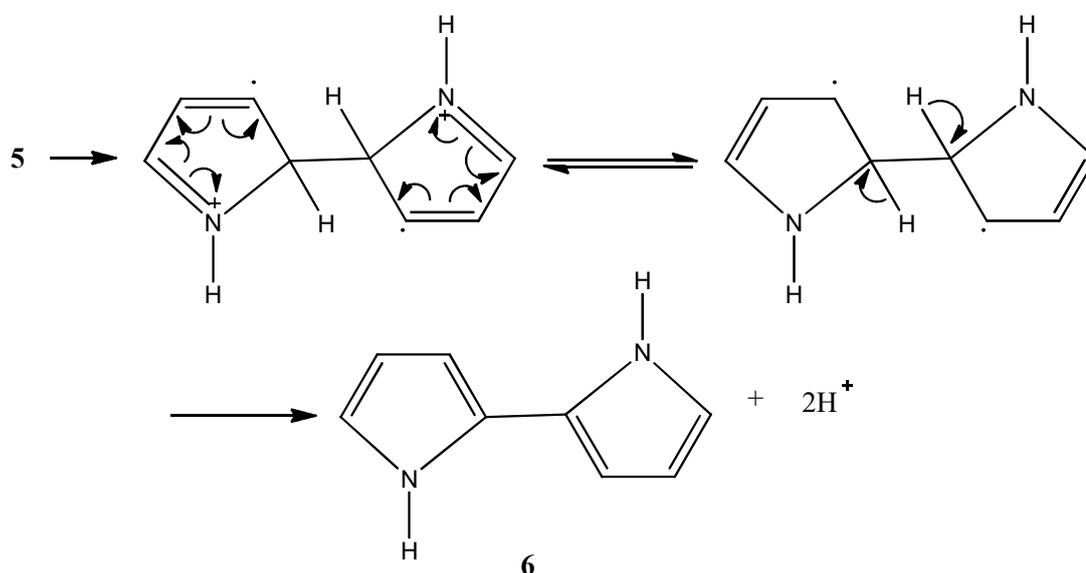
Esquema 2

O radical cátion possui uma maior densidade de elétrons desemparelhados na posição α , havendo dimerização pela forma ressonante **4** mostrado no Esquema 2. O acoplamento entre dois radicais resulta na formação de uma ligação entre posições α formando um dímero dicátion(**5**, Esquema 3).



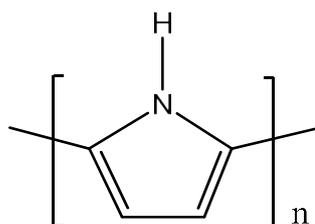
Esquema 3

Em seguida, há a perda de dois prótons formando o dímero aromático (6) mostrado no Esquema 4. A liberação dos íons de hidrogênio pode ser verificada pelo aumento no pH da solução.



Esquema 4

A reação de polimerização continua através da oxidação do dímero 6, convertendo-o de um elemento neutro em um radical cátion. Nesse caso, o elétron desemparelhado está localizado sobre os dois anéis, tornando o potencial de oxidação do dímero inferior ao potencial de oxidação do monômero [70]. Esse dímero na forma de um radical cátion reage se acoplando a um monômero 3, formando um trímero dication. Esse trímero irá desprotonar de maneira análoga ao Esquema 4 formando um trímero neutro. Essa sequência continua a se propagar: oxidação, acoplamento e desprotonação até o polímero final ser obtido (Esquema 5).



Esquema 5

1.3.1.2 Síntese eletroquímica do polipirrol ramificado

Basicamente, a diferença entre a síntese química e a eletroquímica é que a primeira usa como fonte de energia a energia interna do oxidante, enquanto a última utiliza a célula eletroquímica como fonte de energia. As propriedades intrínsecas do polipirrol são altamente dependentes das condições de eletropolimerização empregadas [71]. Existem muitos parâmetros que influenciam as propriedades do polipirrol, tais como as concentrações de eletrólito, solvente, pH, temperatura, monômeros e dopantes [72].

Para entender o processo de formação do polipirrol eletroquimicamente será usado o mecanismo de Diaz [73, 74], que é um dos mais encontrados na literatura, abordado e modificado por Das e colaboradores [75] em suas pesquisas sobre síntese de polipirrol ramificado. Nesse processo sucessivas etapas de polimerização química e eletroquímica dão origem ao polipirrol ramificado. A principal diferença entre os diferentes mecanismos que foram propostos até o presente momento é a etapa inicial, com alguns propondo transferência de elétrons, transferência de prótons e formação direta do radical.

Quando a corrente passa através do sistema, o radical pirrol é formado a partir do pirrol pela perda de um elétron de modo que o radical livre é atraído para o anodo. Isso promove a passagem de corrente elétrica pelo sistema. Esse radical além disso é estabilizado por ressonância (ver Esquema 2).

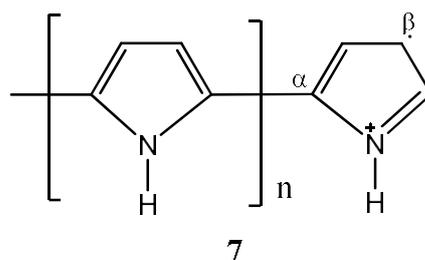
O elétron então liberado é associado com o H^+ no catodo:



As etapas seguintes envolvem o acoplamento entre radicais cátions e propagação da cadeia pela oxidação do polímero. A medida que a cadeia oligomérica

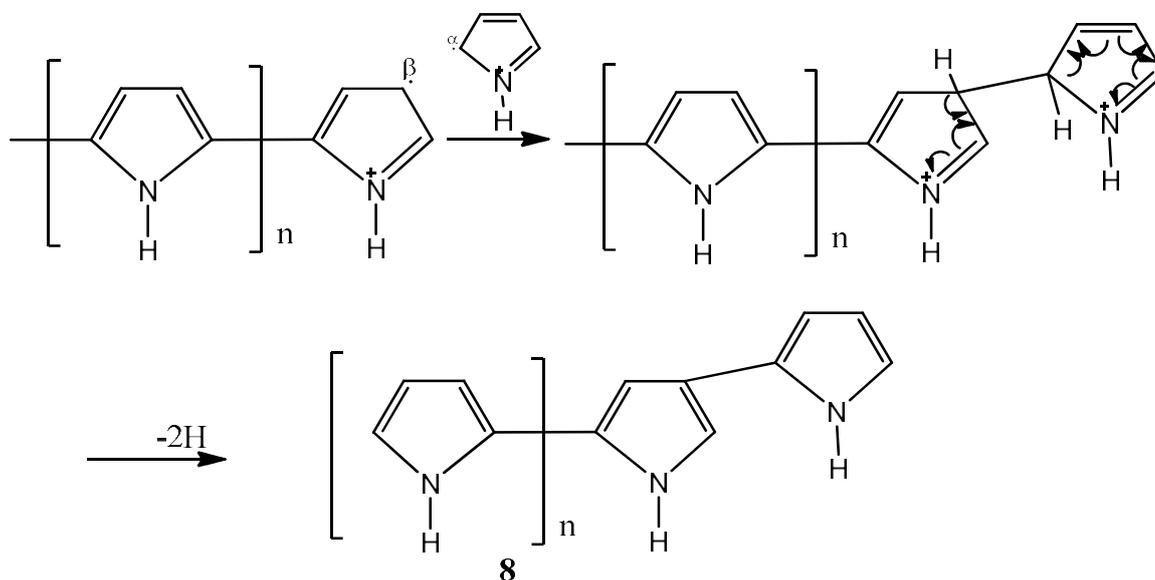
Cap. 1

e a deslocalização do elétron não emparelhado aumentam, o acoplamento na posição α não será mais o único acoplamento possível, sendo que quanto maior o comprimento da cadeia, maior o número de ligações β formadas [70]. Isto leva a um movimento aleatório do radical cátion, levando a um crescimento de um complexo polímero ramificado. O Esquema 6 abaixo mostra o radical na posição beta em uma cadeia polimérica longa de tamanho n.



Esquema 6

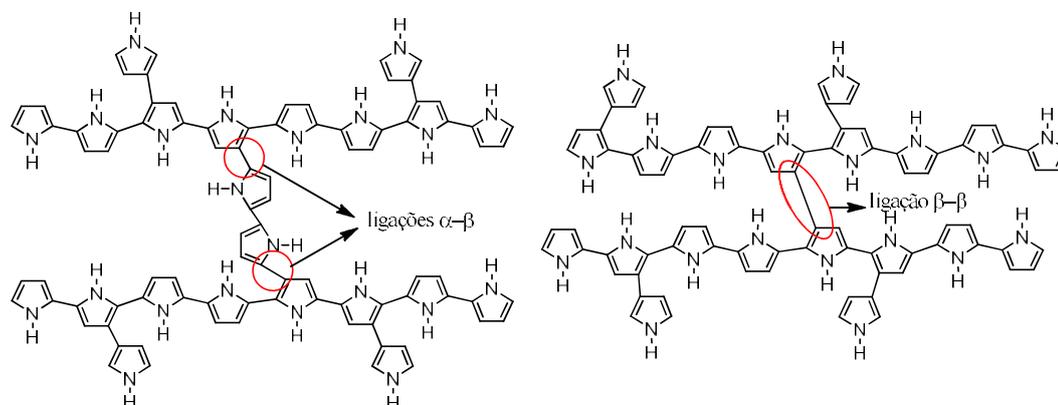
O elétron está localizado na posição β do radical cátion de pirrol (**7**, Esquema 6) e as chances de atacar outro radical cátion de pirrol com grande densidade de elétrons na posição α (**4**, Esquema 2) são favoráveis. O Esquema 7 abaixo mostra esse acoplamento e o polímero resultante estabilizado.



Esquema 7

Após esta etapa outro radical livre será gerado na cadeia polimérica **8** do Esquema 7. Todavia, o maior comprimento da cadeia polimérica torna aleatória a posição do novo radical, α ou β , formado. Todo esse processo será repetido novamente com o ataque as posições α ou β da cadeia do polipirrol na sua forma oxidada, formando uma estrutura aleatória e ramificada como a vista no Esquema 8

[76]. Esses acoplamentos na posição β são responsáveis pela baixa cristalinidade do PPy [70] e pelo seu alto grau de insolubilidade [77].



Esquema 8

O comportamento elétrico dos polímeros condutores, em especial, o polipirrol, pode ser diferente em função da sua massa e do seu tamanho, sendo que uma variedade de aditivos, como os surfactantes, pode ser utilizada afim de controlar o tamanho e a forma final do polímero [78].

1.4 Surfactantes

Um surfactante (palavra oriunda da contração das palavras **surface-active-agent**) é uma substância que, quando presente em baixa concentração em um sistema, tem a propriedade de adsorver nas superfícies ou interfaces desse sistema alterando a um grau acentuado as energias livres superficiais e interfaciais dessas regiões [79]. Esse tipo de molécula é formada por duas estruturas específicas, uma que possui baixa atração com o solvente, chamada de grupo liofóbico e outra que possui forte atração com o solvente, chamada de grupo liofílico. Por essa característica, são chamadas de estruturas anfipáticas ou anfifílicas.

Quando um surfactante é dissolvido em um meio aquoso, o grupo liofóbico (hidrofóbico) distorce a estrutura da água. Como resultado desta distorção, algumas moléculas do surfactante são expelidas para a interface do sistema e seus grupos hidrofóbicos são orientados de tal forma que minimizam o contato com as moléculas da água [80]. A camada de surfactantes formada na superfície cobre a água e uma vez que o ar é hidrofóbico há uma interação com os grupos hidrofóbicos do surfactante diminuindo assim a tensão superficial. Além disso, a presença do grupo liofílico

Cap. 1

(hidrofílico) evita que o surfactante seja expelido completamente do solvente como uma fase separada, o qual requereria desidratação do grupo hidrofílico [79].

Normalmente, o grupo hidrofóbico é uma longa cadeia de hidrocarbonetos e o grupo hidrofílico é um grupo iônico ou altamente polar. Os surfactantes podem ser classificados em função da natureza do seu grupo hidrofílico da seguinte maneira [81]:

– Aniônico. O grupo hidrofílico suporta uma carga negativa. Exemplos são o dodecil sulfato de sódio (SDS, do inglês *sodium dodecyl sulfate*) e o sódio dodecil benzeno sulfonato ácido (DBSA), mostrados nas Figura 1.8 e Figura 1.9, respectivamente.

Figura 1.8 Surfactante aniônico SDS.

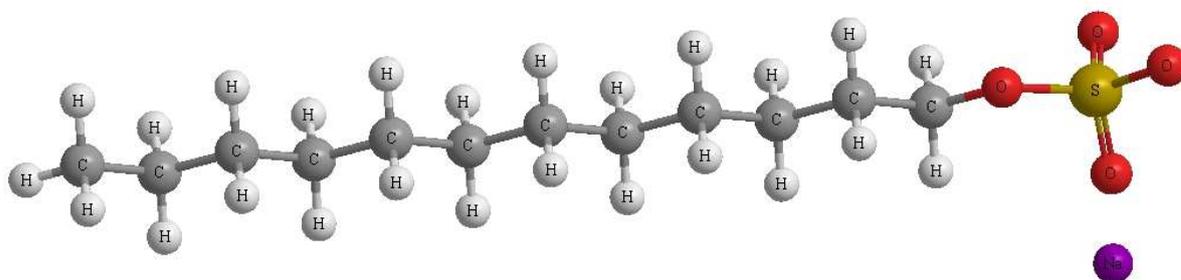
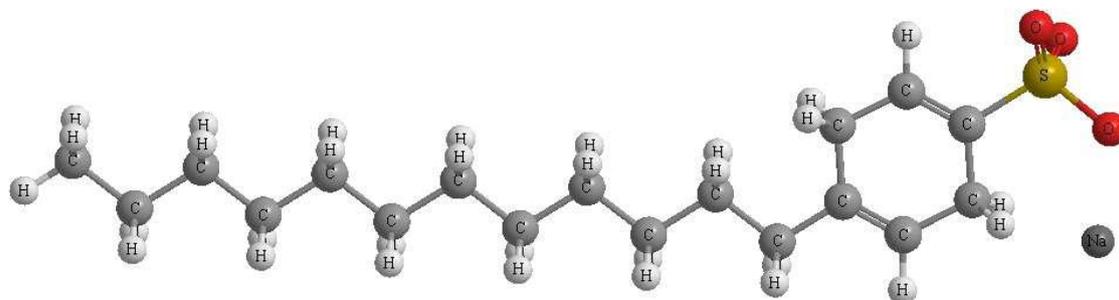
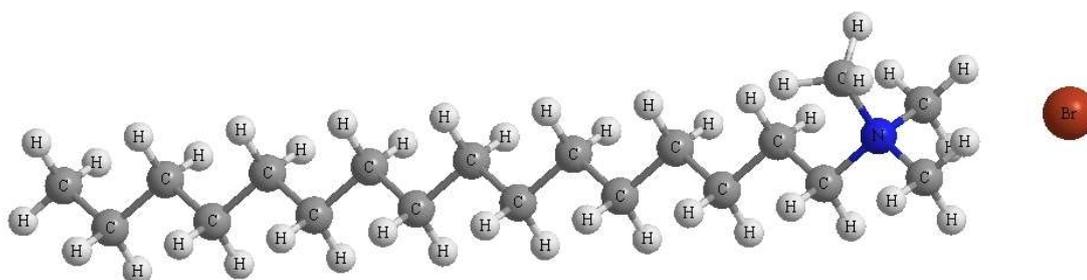


Figura 1.9 Surfactante aniônico DBSA.



– Catiônico. O grupo hidrofílico suporta uma carga positiva, como exemplo tem-se o brometo de cetil trimetilamônio (CTAB, do inglês *cetyltrimethylammonium bromide*), como mostra a Figura 1.10.

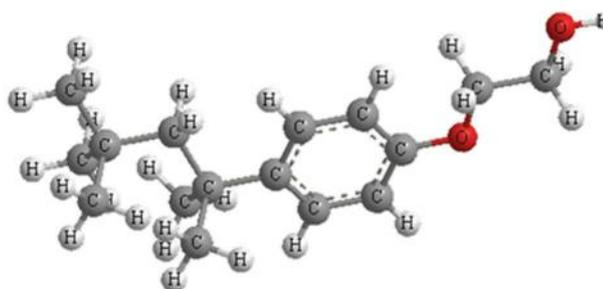
Figura 1.10 Surfactante catiônico CTAB.



Cap. 1

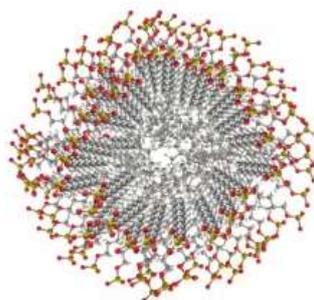
- Zwitteriônico. Ambas cargas positivas e negativas podem estar presentes na porção hidrofílica.
- Não iônico. A porção hidrofílica não apresenta carga iônica (Figura 1.11).

Figura 1.11 Surfactante não iônico triton x-100.



Em um intervalo de concentração específico, chamado de concentração micelar crítica (CMC), diversos surfactantes se auto-organizam em partículas coloidais chamadas micelas [80, 82]. No caso de agregados iônicos a parte hidrofóbica da molécula se agrupa no interior da micela afim de obter o mínimo contato com a água, enquanto as extremidades polares estão dirigidas para o meio aquoso (micela direta) (Figura 1.12). O fenômeno oposto de orientação dá origem as micelas inversas [83].

Figura 1.12 Representação de uma micela direta.



Os surfactantes são utilizados na polimerização do pirrol por duas razões em geral, a primeira é para afetar a localização da polimerização através da emulsão ou emulsão reversa e a partir disso modificar a estrutura molecular dos polímeros resultantes, a segunda é aumentar as propriedades dos polímeros em relação à condutividade, estabilidade, solubilidade em solventes orgânicos e sua processabilidade [84].

A presença das micelas em solução controla a distribuição dos reagentes entre a fase micelar e a fase aquosa, quando esse surfactante é aniônico (Figura 1.8 e

Cap. 1

Figura 1.9), podendo ele atuar como contra íon para policátions do polímero condutor e a parte hidrofóbica das moléculas surfactantes podem adsorver no polímero condutor produzido, tornando-se parte do material resultante.

Segundo Das e colaboradores [75, 85] a presença de CTAB (Figura 1.10) inibe o crescimento do polipirrol, dando origem a partículas com tamanho menor, devido à coordenação do CTAB com o crescimento da cadeia. A presença de surfactante SDS e DBSA (Figura 1.8 e Figura 1.9) aumenta a carga aniônica levando a uma melhor protonação do polipirrol, favorecendo a formação do polímero com grande conjugação π evidenciado pelo aumento do rendimento.

1.5 Contaminação por bactérias

Meios hospitalares são conhecidos pela seleção de bactérias resistentes aos antibióticos, mas agora está se tornando cada vez mais evidente que o uso indevido e/ou excessivo dessas medicações está criando também um ambiente seletivo fora dos hospitais [86]. Ambientes aquáticos tem sido afetado por grandes descargas de águas residuais urbanas, resíduos animais e efluentes hospitalares, em que a presença de bactérias resistentes constitui um grave problema de saúde pública [87]. Essas águas residuais contem antibióticos, desinfetantes e metais que podem formar um processo de seleção de bactérias, mesmo que em baixas concentrações [88]. Isso também está relacionado ao fato de que a remoção microbiana não é o objetivo de empresas de tratamento de efluentes aquáticos, tornando a presença de bactérias, como a *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae* e *Escherichia coli*, entre outros microrganismos patógenos, em alta concentração em efluentes municipais [89, 90].

Segundo Cunha Neto e colaboradores [91] o *Staphylococcus aureus* é um dos agentes patogênicos mais comuns, sendo responsável por surtos de intoxicação de origem alimentar. Estes microrganismos liberam enterotoxinas que, quando ingeridas, provocam intoxicação alimentar sendo responsável por 45% das toxinfecções no mundo. Essa bactéria tem a capacidade de se alojar em quase todos os tecidos do corpo humano, causando diferentes doenças, como as infecções em feridas, septicemia ou endocardite [89]. A *S. aureus* é uma fonte de infecções perigosas porque são organismos robustos que tem a capacidade de viver em uma ampla variedade de ambientes, sua colonização não está limitada apenas a seres humanos, como também a gatos, cachorros, porcos e vacas [88]. Segundo Habeer e

Cap. 1

colaboradores [92] esse agente patológico oportunista coloniza um terço da população humana saudável e representa no mundo desenvolvido a principal causa de infecções bacterianas.

Por outro lado, Verdi e colaboradores [93] reportam que entre os anos de 2006 e 2008, a *Klebsiella pneumoniae* foi o segundo microrganismo mais persistente nos hospitais brasileiros sendo notificada em 13% das vezes. A infecção em humanos se dá pela presença de materiais contaminados como termômetros, estetoscópios, torniquetes, nebulizadores e outros, levando a quadros infecciosos e contribuindo para elevados índices de mortalidade e morbidade, além de aumento de custos e de estadia em internação. Além do ambiente hospitalar, isolados de *K. pneumoniae* são encontrados em uma ampla variedade de ambientes, como em plantas, solo, inclusive em efluentes aquáticos, além de presentes como comensais em seres humanos e em vários animais [94]. Dada a persistência dessas bactérias em águas residuais, é importante explorar o potencial de métodos de descontaminação que possam inativá-las sem aumentar sua resistência a antibióticos [90].

A *E. coli* é um dos micróbios mais comuns na microbiota intestinal de humanos e animais, e considerada como um indicador de contaminação fecal em alimentos e no monitoramento da qualidade da água [95, 96]. Algumas cepas desse microrganismo são responsáveis por diversas doenças como gastroenterites, cistites, pneumonias e septicemias em pacientes não hospitalizados [95]. De maio a julho de 2011, dois surtos de colite hemorrágica e síndrome urêmica hemolítica (SUH) ocorreram na Europa, um na Alemanha (cerca de 4000 casos de colite hemorrágica e 850 casos de SUH, com 50 mortes registradas) e um menos agressivo na França (15 casos de colite hemorrágica, 9 progrediram para SUH) [97].

As bactérias possuem parede celular que permitem sua classificação de uma maneira geral como Gram-negativas ou Gram-positivas [98]. A diferença básica está na organização de uma componente chave, o peptidoglicano, em que nas bactérias gram-negativas se tem uma fina camada de peptidoglicano (2 a 3 nm) entre o citoplasma e a membrana externa enquanto que na gram-positiva, embora não haja membrana externa, há uma camada de cerca de 30 nm de peptidoglicano [99].

Nesse contexto, a nanotecnologia surge como fonte de novos produtos antimicrobianos, uma vez que aliando sua alta área superficial aos efeitos quânticos presentes, apresenta mais reatividade química, propriedade elétricas e mecânicas

Cap. 1

diferenciadas, além de afetar também as propriedades ópticas e magnéticas [100, 101].

Um material promissor para lidar com a resistência bacteriana são as nanopartículas de prata (AgNPs), podendo inibir o crescimento de microorganismos patogênicos, inclusive bactérias altamente resistentes, em concentrações muito baixas [102]. Não é recente a utilização de prata com esse propósito, medicinalmente desde 1000 a.C., ou talvez antes, a água era armazenada em recipientes de prata, exposta à luz ou filtrada, e então poderia ser utilizada [103]. Em 1881, Carl Crede foi o pioneiro no tratamento de infecção nos olhos de recém-nascidos usando uma solução de nitrato de prata, técnica amplamente utilizada desde então [104].

Não obstante a prata, alguns autores utilizam também polímeros condutores como material antibacteriano. Soleimani e colaboradores [105] em seu trabalho comparam a atuação como agente bactericida do polipirrol, da quitosana e do compósito feito desses dois polímeros. Segundo ele, seu nanocompósito interage eletrostaticamente com a bactéria, ligando-se aos componentes da parede celular e levando a sua ruptura, que permite a liberação de conteúdo celular e conseqüentemente à morte. Enquanto isso, Varesano e colaboradores [106] polimerizam o polipirrol sob um tecido de algodão e mostram sua eficiência como material antibacteriano, em que de maneira similar a outros agentes bactericidas, associa a morte das bactérias à liberação de citoplasma pela ruptura da parede celular bacteriana. Visando unir as propriedades do polipirrol e da prata através da síntese de nanocompósitos. Liu e colaboradores [107] sintetizam um compósito Ppy/Ag através de um *template* de alaranjado de metila e AgNO₃ complexados, observando uma eficiente atividade inibitória contra a *E. coli*.

1.5.1 A ação bactericida da prata

Como visto anteriormente, nanopartículas de prata exercem efeito antibacteriano após sua exposição a bactérias, entretanto seus mecanismos não são muito bem conhecidos. Na literatura, tem sido proposto três mecanismos comuns para esse efeito.

O primeiro, de acordo com Zhang e colaboradores [108], está baseado na liberação de íons de prata pela superfície das nanopartículas. A composição da membrana celular das bactérias é principalmente de bicamadas de fosfolipídios e

Cap. 1

moléculas de proteína, sendo que o fosfato nas moléculas de fosfolipídios é eletricamente negativo, dando um caráter negativo à membrana celular. Dessa maneira, os íons de prata com carga positiva são capazes de se ligar rapidamente à membrana celular bacteriana, levando a mudanças estruturais e danos às bactérias. Além disso, íons Ag podem ser fortemente atraídos pelo grupo sulfidrilos (-SH) da enzima bacteriana, resultando na inativação das enzimas e até mesmo a morte.

Em segundo lugar, e descrito por Lok e colaboradores [109], as nanopartículas de prata podem romper os componentes da membrana externa como os lipopolissacarídeos ou porinas, culminando na perturbação da membrana citoplasmática. Essas nanopartículas provocam um rápido colapso da força próton-motriz, induzindo a perda massiva de potássio intracelular além de reduzir os níveis de ATP celular, resultando no colapso do potencial da membrana e culminando na perda da viabilidade celular.

O terceiro é a geração de espécies reativas de oxigênio intracelular (ROS, do inglês "*reactive oxygen species*") pelos íons de prata uma vez que (i) íons de prata induzem um aumento na taxa de respiração, (ii) a interação entre os íons Ag e o grupo tiol pode interromper enzimas essenciais na cadeia respiratória, obstruindo a transferência adequada de elétrons para o oxigênio. As ROS podem ser geradas direta ou indiretamente no interior das células e o estresse oxidativo resulta a partir do desequilíbrio entre a geração de ROS e funções celulares defensivas. Esse estresse gera problemas como danos a proteínas, danos ao DNA e peroxidação lipídica, sendo o principal mecanismo para morte bacteriana em muitas drogas e antibióticos [110].

1.5.2 Polímeros condutores como agentes antimicrobianos: possível mecanismo de ação

A utilização de polímeros como agente antibacteriano pode ser vista na literatura desde os anos 70 [111, 112], e tem sido alvo em recentes pesquisas devido à necessidade de novos agentes capazes de inibir e matar bactérias resistentes aos antibióticos comuns [113, 114]. Apenas em 2005 que polímeros condutores foram usados em sistemas desse tipo, quando Seshadri e Bhat usaram o polipirrol [115] e a polianilina [116] em fibras têxteis como agente microbiano.

No polipirrol, uma carga positiva é formada em cada três a cinco unidades de repetição e são contrabalanceadas por contra-íons, os também chamados dopantes.

Cap. 1

Essas cargas positivas que são as responsáveis pela atividade antibacteriana desses tipos de polímeros [106]. O polipirrol tem uma das maiores condutividades registradas na literatura [117, 118] o que torna um candidato em potencial em aplicações que envolvem transferência de cargas ou interações eletrostáticas.

Células microbianas geralmente possuem uma carga líquida negativa em sua superfície devido as proteínas de suas membranas, ácido teicóico no caso das bactérias gram-positivas e fosfolídeos na membrana externa no caso das bactérias gram-negativas [119]. Dessa maneira, os polímeros policatiônicos são atraídos, e se tiverem um caráter anfifílico, são capazes de perturbar o exterior e a membrana citoplasmática da bactéria, causando a quebra da célula e resultando em morte celular [105]. Vale ressaltar que as bactérias gram-negativas possuem uma membrana adicional constituída de uma camada dupla de fosfolipídios que atua como uma barreira contra os polímeros biocidas enquanto que as gram-positivas possuem uma parede ligeiramente compactada de peptidoglicano que facilita a penetração dos polímeros antimicrobianos e sua interação com a membrana [120].

Cap. 1

1.6 Referências

- [1] CHEN, K.C.et al. Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains. **Journal of Biotechnology**, v. 101, n. 1, p. 57-68, 2/27/ 2003. ISSN 0168-1656. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165602003036> >.
- [2] ZANGENEH, H.et al. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1-36, 6/25/ 2015. ISSN 1226-086X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14005838> >.
- [3] PEIXOTO, F.P.;MARINHO, G. ; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **HOLOS**, v. 5, p. 98-106, 2013. ISSN 1807-1600.
- [4] DANG, T.D.et al. Fast degradation of dyes in water using manganese-oxide-coated diatomite for environmental remediation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 98, p. 50-58, 11// 2016. ISSN 0022-3697. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369716301354> >.
- [5] FORGACS, E.;CSERHÁTI, T. ; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953-971, 9// 2004. ISSN 0160-4120. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412004000340> >.
- [6] MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. ; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3-4, p. 105-145, 4/7/ 2009. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337308003718> >.
- [7] JAIN, R.et al. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 956-964, 12// 2007. ISSN 0301-4797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479706003483> >.
- [8] BIPARVA, P.;RANJBARI, E. ; HADJMOHAMMADI, M.R. Application of dispersive liquid-liquid microextraction and spectrophotometric detection to the rapid determination of rhodamine 6G in industrial effluents. **Analytica chimica acta**, v. 674, n. 2, p. 206-210, 2010. ISSN 0003-2670.
- [9] KORNBRUST, D. ; BARFKNECHT, T. Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture DNA repair assays. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 7, n. 1, p. 101-120, 1985. ISSN 1930-238X.
- [10] FERNANDES, A.et al. Electrochemical degradation of CI acid orange 7. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 3, p. 287-296, 2004. ISSN 0143-7208.
- [11] FREIRE, R.S.et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p. 504-511, 2000. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000400013&nrm=iso >.

Cap. 1

- [12] FREITAS, A.M.D.;SIRTORI, C. ; PERALTA-ZAMORA, P.G. Avaliação do potencial de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2-MIB. **Química Nova**, v. 31, p. 75-78, 2008. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000100016&nrm=iso >.
- [13] LITTER, M.I. Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, n. 2, p. 89-114, 1999. ISSN 0926-3373.
- [14] CORNISH, B.J.;LAWTON, L.A. ; ROBERTSON, P.K. Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 25, n. 1, p. 59-67, 2000. ISSN 0926-3373.
- [15] LINSEBIGLER, A.L.;LU, G. ; YATES JR, J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995. ISSN 0009-2665.
- [16] SAKTHIVEL, S.et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 77, n. 1, p. 65-82, 2003. ISSN 0927-0248.
- [17] NEPPOLIAN, B.et al. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. **Journal of hazardous materials**, v. 89, n. 2, p. 303-317, 2002. ISSN 0304-3894.
- [18] IBHADON, A.O. ; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189-218, 2013.
- [19] OLLIS, D.F.;PELIZZETTI, E. ; SERPONE, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. **Environmental Science and Technology;(United States)**, v. 25, n. 9, 1991. ISSN 0013-936X.
- [20] ZHANG, J.et al. TiO₂ film/Cu₂O microgrid heterojunction with photocatalytic activity under solar light irradiation. **ACS applied materials & interfaces**, v. 1, n. 10, p. 2111-2114, 2009. ISSN 1944-8244.
- [21] NEPPOLIAN, B.et al. Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts. **Journal of Environmental Science & Health Part A**, v. 34, n. 9, p. 1829-1838, 1999. ISSN 1093-4529.
- [22] NOGUEIRA, R.F. ; JARDIM, W.F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998. ISSN 0100-4042.
- [23] HAYAT, A.et al. An electrochemical sensor based on TiO₂/activated carbon nanocomposite modified screen printed electrode and its performance for phenolic compounds detection in water samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 96, n. 3, p. 237-246, 2016. ISSN 0306-7319.
- [24] ANBIA, M.;KHOSRAVI, F. ; DEGHAN, R. Application of Hydrothermal and Non-Hydrothermal TiO₂ Nanoporous Materials as New Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous System. **Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials**, v. 49, n. 1, p. 36-42, 2016. Disponível em: < http://jufgnsm.ut.ac.ir/article_57801_9ed6b54fd230eec49a2327c9f7ccc8af.pdf >.

Cap. 1

- [25] LU, L.et al. In situ solution chemical reaction deposition of Bi₂S₃ quantum dots on mesoscopic TiO₂ films for application in quantum dot sensitised solar cells. **Materials Technology**, v. 31, n. 3, p. 160-165, 2016. ISSN 1066-7857.
- [26] ZHANG, J.et al. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 38, p. 20382-20386, 2014. ISSN 1463-9084.
- [27] DU, J.et al. Hierarchically ordered macro- mesoporous TiO₂- graphene composite films: improved mass transfer, reduced charge recombination, and their enhanced photocatalytic activities. **ACS nano**, v. 5, n. 1, p. 590-596, 2010. ISSN 1936-0851.
- [28] MEHMOOD, U.et al. Photovoltaic improvement and charge recombination reduction by aluminum oxide impregnated MWCNTs/TiO₂ based photoanode for dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 203, p. 162-170, 6/10/ 2016. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861630826X> >.
- [29] XIE, Y.et al. Effect of surface modification by coating thioacetamide on the performance of ZnO-based dye-sensitized solar cells. **New Journal of Chemistry**, 2016.
- [30] GIANNOULI, M.;TZIOGKIDOU, G. ; LEFTHERIOTIS, G. Co-sensitization of ZnO solar cells by organic dyes. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 9, n. 1, p. 013503, 2017. ISSN 1941-7012.
- [31] EBADI, M.;ZARGHAMI, Z. ; MOTEVALLI, K. 40% Efficiency enhancement in solar cells using ZnO nanorods as shell prepared via novel hydrothermal synthesis. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 87, p. 199-204, 2017. ISSN 1386-9477.
- [32] HEO, Y.et al. 5 ZnO Thin-Film and Nanowire-Based Sensor Applications. **Semiconductor Device-Based Sensors for Gas, Chemical, and Biomedical Applications**, p. 149, 2016. ISSN 1439813884.
- [33] SHINGANGE, K.et al. 0D to 3D ZnO nanostructures and their luminescence, magnetic and sensing properties: Influence of pH and annealing. **Materials Research Bulletin**, v. 85, p. 52-63, 2017. ISSN 0025-5408.
- [34] FIORAVANTI, A.et al. *Enhanced Gas Sensing Properties of Different ZnO 3D Hierarchical Structures*. in *Advances in Science and Technology*. 2017. Trans Tech Publ.
- [35] LUPAN, O.et al. *Low temperature preparation of Ag-doped ZnO nanowire arrays for sensor and light-emitting diode applications*. in *SPIE OPTO*. 2016. International Society for Optics and Photonics.
- [36] JEONG, H.et al. Ultraviolet, blue, and green InGaN-based light-emitting diodes functionalized with ZnO nanorods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 708, p. 612-618, 2017. ISSN 0925-8388.
- [37] DANESHVAR, N.;SALARI, D. ; KHATAEE, A.R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 2-3, p. 317-322, 3/15/ 2004. ISSN 1010-6030. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603003003782> >.

Cap. 1

- [38] BEHNAJADY, M.A.;MODIRSHAHLA, N. ; HAMZAVI, R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1–3, p. 226-232, 5/20/ 2006. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405006412> >.
- [39] SAKTHIVEL, S.et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 77, n. 1, p. 65-82, 4/30/ 2003. ISSN 0927-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024802002556> >.
- [40] REHMAN, S.et al. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 560-569, 10/30/ 2009. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409008097> >.
- [41] NITOI, I.et al. UV–VIS photocatalytic degradation of nitrobenzene from water using heavy metal doped titania. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, n. Supplement C, p. 677-682, 2015/01/25/ 2015. ISSN 1226-086X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14001907> >.
- [42] RIZZO, L.et al. Effect of solar simulated N-doped TiO₂ photocatalysis on the inactivation and antibiotic resistance of an E. coli strain in biologically treated urban wastewater. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, n. Supplement C, p. 369-378, 2014/01/01/ 2014. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313004529> >.
- [43] VAIANO, V.et al. Process intensification in the removal of organic pollutants from wastewater using innovative photocatalysts obtained coupling Zinc Sulfide based phosphors with nitrogen doped semiconductors. **Journal of Cleaner Production**, v. 100, n. Supplement C, p. 208-211, 2015/08/01/ 2015. ISSN 0959-6526. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615002620> >.
- [44] SACCO, O.et al. Photocatalytic activity of a visible light active structured photocatalyst developed for municipal wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, 2017/11/15/ 2017. ISSN 0959-6526. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261732749X> >.
- [45] MACEDO, E.R.et al. Dye aggregation and influence of pre-micelles on heterogeneous catalysis: A photophysical approach. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 392, n. 1, p. 76-82, 12/5/ 2011. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775711006078> >.
- [46] OLIVEIRA, E.G.L.;RODRIGUES JR, J.J. ; DE OLIVEIRA, H.P. Influence of surfactant on the fast photodegradation of rhodamine B induced by TiO₂ dispersions in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 96-101, 8/1/ 2011. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711006498> >.
- [47] MACEDO, E.R.;OLIVEIRA, P.S. ; DE OLIVEIRA, H.P. Synthesis and characterization of branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 307–308, p. 108-114, //1 ISSN 1010-6030. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603015001409> >. Acesso em: 2015/8/1/.

Cap. 1

- [48] NASCIMENTO, K.N.D.S.et al. Photocatalytic activity of ZnO composites against rhodamine B and rhodamine 6G. **Fibers and Polymers**, v. 16, n. 10, p. 2177-2183, 2015. ISSN 1875-0052. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s12221-015-5456-x> >.
- [49] BAI, H. ; SHI, G. Gas sensors based on conducting polymers. **Sensors**, v. 7, n. 3, p. 267-307, 2007.
- [50] MIASIK, J.J.;HOOPER, A. ; TOFIELD, B.C. Conducting polymer gas sensors. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 82, n. 4, p. 1117-1126, 1986.
- [51] LANGE, U.;ROZNYATOVSKAYA, N.V. ; MIRSKY, V.M. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. **Analytica chimica acta**, v. 614, n. 1, p. 1-26, 2008. ISSN 0003-2670.
- [52] BAUGHMAN, R. Conducting polymer artificial muscles. **Synthetic metals**, v. 78, n. 3, p. 339-353, 1996. ISSN 0379-6779.
- [53] OTERO, T.;MARTINEZ, J. ; ARIAS-PARDILLA, J. Biomimetic electrochemistry from conducting polymers. A review: artificial muscles, smart membranes, smart drug delivery and computer/neuron interfaces. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 112-128, 2012. ISSN 0013-4686.
- [54] RUDGE, A.et al. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 47, n. 1-2, p. 89-107, 1994. ISSN 0378-7753.
- [55] KATZ, H.E.;SEARSON, P.C. ; POEHLER, T.O. Batteries and charge storage devices based on electronically conducting polymers. **Journal of Materials Research**, v. 25, n. 08, p. 1561-1574, 2010. ISSN 2044-5326.
- [56] SHI, Y.et al. Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 19, p. 6684-6696, 2015.
- [57] ANGELOPOULOS, M. Conducting polymers in microelectronics. **IBM Journal of Research and Development**, v. 45, n. 1, p. 57-75, 2001. ISSN 0018-8646.
- [58] ESTES, R.H. ; KULESZA, F.W. **Flip chip technology using electrically conductive polymers and dielectrics**. U.S. Patent. n. 5,074,947, 24 dez. 1991
- [59] SCHOCH JR, K.F.et al. **Production of highly conductive polymers for electronic circuits**. U.S. Patent. n. 5,250,388, 5 out. 1993
- [60] BREDAS, J.L. ; STREET, G.B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985. ISSN 0001-4842.
- [61] DIAS, G.D.C.et al. Preparation and characterization the composite PVDF/Pani with nickel particles. **Polímeros**, n. AHEAD, p. 0-0, 2017. ISSN 0104-1428.
- [62] KUMAR, S. Conducting Polymers and Their Characterization. **International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)**, v. 3, n. 5, may 2016. ISSN 2395 -0056.
- [63] PRON, A. ; RANNOU, P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in polymer science**, v. 27, n. 1, p. 135-190, 2002. ISSN 0079-6700.

Cap. 1

- [64] VAN MULLEKOM, H.A.M.et al. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor–acceptor substituted conjugated polymers. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 32, n. 1, p. 1-40, 2/1/ 2001. ISSN 0927-796X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X00000292> >.
- [65] VERNITSKAYA, T.Y.V. ; EFIMOV, O.N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russian chemical reviews**, v. 66, n. 5, p. 443-457, 1997. ISSN 0036-021X.
- [66] KALAGI, S.S. ; PATIL, P.S. Secondary electrochemical doping level effects on polaron and bipolaron bands evolution and interband transition energy from absorbance spectra of PEDOT: PSS thin films. **Synthetic Metals**, v. 220, p. 661-666, 2016. ISSN 0379-6779.
- [67] MUNOZ, W.A.et al. Insulator to semimetallic transition in conducting polymers. **Physical Review B**, v. 94, n. 20, p. 205202, 2016.
- [68] OMASTOVÁ, M.et al. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. **Synthetic Metals**, v. 138, n. 3, p. 447-455, 7/4/ 2003. ISSN 0379-6779. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677902004988> >.
- [69] SAK-BOSNAR, M.et al. Chemical and electrochemical characterization of chemically synthesized conducting polypyrrole. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 30, n. 8, p. 1609-1614, 1992. ISSN 1099-0518.
- [70] SADKI, S.et al. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. **Chemical Society Reviews**, v. 29, n. 5, p. 283-293, 2000.
- [71] CYSEWSKA, K.et al. Tailoring the electrochemical degradation of iron protected with polypyrrole films for biodegradable cardiovascular stents. **Electrochimica Acta**, v. 245, n. Supplement C, p. 327-336, 2017/08/10/ 2017. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468617312033> >.
- [72] ANSARI, R. Polypyrrole conducting electroactive polymers: synthesis and stability studies. **Journal of Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 186-201, 2006. ISSN 0973-4945.
- [73] GENIES, E.;BIDAN, G. ; DIAZ, A. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 149, n. 1, p. 101-113, 1983. ISSN 0022-0728.
- [74] FUNT, B. ; DIAZ, A. **Organic electrochemistry: an introduction and a guide**: Marcel Dekker, New York 1991.
- [75] DAS, I.et al. Growth Patterns of Dendrimers and Electric Potential Oscillations during Electropolymerization of Pyrrole using Mono- and Mixed Surfactants. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 40, p. 12888-12896, Oct 14 2010. ISSN 1520-6106. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000282546200016 >.
- [76] MELLING, D.et al. *Altering the structure of polypyrrole and the influence on electrodynamic performance*. in *SPIE Smart Structures and Materials+ Nondestructive Evaluation and Health Monitoring*. 2011. International Society for Optics and Photonics.

Cap. 1

- [77] YURTSEVER, M. ; YURTSEVER, E. Dimerization of pyrrole. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 22, n. 1, p. 87-90, 1998. ISSN 1300-0527.
- [78] RAWAL, I. ; KAUR, A. Effect of anionic surfactant concentration on the variable range hopping conduction in polypyrrole nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 4, p. 043717, 2014. ISSN 0021-8979.
- [79] ROSEN, M.J. ; KUNJAPPU, J.T. **Surfactants and interfacial phenomena**. John Wiley & Sons, 2012. ISBN 0470541946.
- [80] LETCHFORD, K. ; BURT, H. A review of the formation and classification of amphiphilic block copolymer nanoparticulate structures: micelles, nanospheres, nanocapsules and polymersomes. **European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics**, v. 65, n. 3, p. 259-269, 2007. ISSN 0939-6411.
- [81] KUME, G.;GALLOTTI, M. ; NUNES, G. Review on anionic/cationic surfactant mixtures. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 11, n. 1, p. 1-11, 2008. ISSN 1097-3958.
- [82] MOROI, Y. **Micelles: theoretical and applied aspects**. Springer Science & Business Media, 1992. ISBN 0306439964.
- [83] ROSSI, C.et al. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universitária Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR**, v. 25, n. 1-2, p. 59-71, 2006.
- [84] STEJSKAL, J.et al. Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants: a comparative conductivity study. **Polymer**, v. 44, n. 5, p. 1353-1358, 2003. ISSN 0032-3861.
- [85] DAS, I.et al. Electropolymerization of pyrrole: Dendrimers, nano-sized patterns and oscillations in potential in presence of aromatic and aliphatic surfactants. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 670, p. 1-10, Apr 1 2012. ISSN 1572-6657. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000303966700001 >.
- [86] FERNANDO, D.M.et al. Detection of antibiotic resistance genes in source and drinking water samples from a First Nations Community in Canada. **Applied and environmental microbiology**, v. 82, n. 15, p. 4767-4775, 2016. ISSN 0099-2240.
- [87] NASCIMENTO, T.et al. International high-risk clones of Klebsiella pneumoniae KPC-2/CC258 and Escherichia coli CTX-M-15/CC10 in urban lake waters. **Sci Total Environ**, v. 598, p. 910-915, Nov 15 2017. ISSN 0048-9697.
- [88] KARKMAN, A.et al. Antibiotic-Resistance Genes in Waste Water. **Trends in Microbiology**, 2017/10/13/ 2017. ISSN 0966-842X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966842X1730210X> >.
- [89] VALERO, P.et al. Electrochemical advanced oxidation processes for Staphylococcus aureus disinfection in municipal WWTP effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 198, n. Part 1, p. 256-265, 2017/08/01/ 2017. ISSN 0301-4797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717304188> >.
- [90] VENIERI, D.et al. Solar photocatalysis as disinfection technique: Inactivation of Klebsiella pneumoniae in sewage and investigation of changes in antibiotic resistance profile. **Journal of**

Cap. 1

- Environmental Management**, v. 195, n. Part 2, p. 140-147, 2017/06/15/ 2017. ISSN 0301-4797. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716303486>>.
- [91] CUNHA NETO, A.D.;SILVA, C.G.M.D. ; STAMFORD, T.L.M. Staphylococcus enterotoxigênicos em alimentos in natura e processados no estado de Pernambuco, Brasil. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 22, p. 263-271, 2002. ISSN 0101-2061. Disponível em: <
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612002000300012&nrm=iso>.
- [92] HAABER, J.;PENADÉS, J.R. ; INGMER, H. Transfer of Antibiotic Resistance in Staphylococcus aureus. **Trends in microbiology**, 2017. ISSN 0966-842X.
- [93] VERDI, C.M.et al. DETECÇÃO LABORATORIAL DOS MECANISMOS DE RESISTÊNCIA DA KLEBSIELLA PNEUMONIAE: UMA REVISÃO. **REVISTA SAÚDE INTEGRADA**, v. 9, n. 17, p. 16-27, 2016. ISSN 2447-7079.
- [94] BLIN, C.et al. Metabolic diversity of the emerging pathogenic lineages of Klebsiella pneumoniae. **Environmental Microbiology**, v. 19, n. 5, p. 1881-1898, 2017. ISSN 1462-2920.
- [95] DUTTA, A.et al. Multi-drug resistance pattern of Escherichia coli isolated from hospital effluent and determination of tetracycline resistance gene. **J. Inf. Mol. Biol**, v. 4, n. 3, p. 49-53, 2017.
- [96] WATKINSON, A.et al. Occurrence of antimicrobial resistant Escherichia coli in waterways of southeast Queensland, Australia. **Medical Research Archives**, v. 5, n. 9, 2017. ISSN 2375-1924.
- [97] GRAD, Y.H.et al. Genomic epidemiology of the Escherichia coli O104: H4 outbreaks in Europe, 2011. **Proceedings of the national academy of sciences**, v. 109, n. 8, p. 3065-3070, 2012. ISSN 0027-8424.
- [98] HALEBIAN, S.et al. Rapid method that aids in distinguishing Gram-positive from Gram-negative anaerobic bacteria. **Journal of clinical microbiology**, v. 13, n. 3, p. 444-448, 1981. ISSN 0095-1137.
- [99] MORONES, J.R.et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, n. 10, p. 2346, 2005. ISSN 0957-4484.
- [100] RAI, M.;YADAV, A. ; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 1, p. 76-83, Jan-Feb 2009. ISSN 0734-9750. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000262596000006 >.
- [101] KUMAR TELI, M.;MUTALIK, S. ; RAJANIKANT, G. Nanotechnology and nanomedicine: going small means aiming big. **Current pharmaceutical design**, v. 16, n. 16, p. 1882-1892, 2010. ISSN 1381-6128.
- [102] PANÁČEK, A.et al. Silver nanoparticles strongly enhance and restore bactericidal activity of inactive antibiotics against multiresistant Enterobacteriaceae. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 142, p. 392-399, 6/1/ 2016. ISSN 0927-7765. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776516301515>>.
- [103] RUSSELL, A. ; HUGO, W. 7 antimicrobial activity and action of silver. **Progress in medicinal chemistry**, v. 31, p. 351-370, 1994. ISSN 0079-6468.

Cap. 1

- [104] ZHANG, H.;WU, M. ; SEN, A. Silver Nanoparticle Antimicrobials and Related Materials. In: CIOFFI, N.eRAI, M. (Ed.). **Nano-Antimicrobials: Progress and Prospects**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. p.3-45. ISBN 978-3-642-24428-5.
- [105] SOLEIMANI, M.;GHORBANI, M. ; SALAHI, S. Antibacterial Activity of Polypyrrole-Chitosan Nanocomposite: Mechanism of Action. **International Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, n. 3, p. 191-197, 2016. ISSN 1735-7004.
- [106] VARESANO, A.et al. Antibacterial efficacy of polypyrrole in textile applications. **Fibers and Polymers**, v. 14, n. 1, p. 36-42, 2013. ISSN 1229-9197.
- [107] LIU, F.J.et al. Synthesis of polypyrrole nanocomposites decorated with silver nanoparticles with electrocatalysis and antibacterial property. **Composites Part B-Engineering**, v. 69, p. 232-236, Feb 2015. ISSN 1359-8368. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000347266600027 >.
- [108] ZHANG, Y.et al. Biosynthesis of silver nanoparticles at room temperature using aqueous aloe leaf extract and antibacterial properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 423, p. 63-68, 4/20/ 2013. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775713000861>>.
- [109] LOK, C.-N.et al. Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles. **Journal of Proteome research**, v. 5, n. 4, p. 916-924, 2006. ISSN 1535-3893.
- [110] PARK, H.-J.et al. Silver-ion-mediated reactive oxygen species generation affecting bactericidal activity. **Water research**, v. 43, n. 4, p. 1027-1032, 2009. ISSN 0043-1354.
- [111] DONARUMA, L.G. Synthetic biologically active polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 4, p. 1-25, 1975/01/01 1975. ISSN 0079-6700. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079670075900027>>.
- [112] ACKART, W.et al. Antimicrobial polymers. **Journal of biomedical materials research**, v. 9, n. 1, p. 55-68, 1975. ISSN 1097-4636.
- [113] TAYLOR, M.;MCCOLLISTER, B. ; PARK, D. Highly Bactericidal Polyurethane Effective Against Both Normal and Drug-Resistant Bacteria: Potential Use as an Air Filter Coating. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 178, n. 5, p. 1053-1067, 2016. ISSN 0273-2289.
- [114] KAMARUZZAMAN, N.F.;FIRDESSA, R. ; GOOD, L. Bactericidal effects of polyhexamethylene biguanide against intracellular Staphylococcus aureus EMRSA-15 and USA 300. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, p. dkv474, 2016. ISSN 0305-7453.
- [115] SESHADRI, D.T. ; BHAT, N.V. Synthesis and properties of cotton fabrics modified with polypyrrole. **Sen-I Gakkaishi**, v. 61, n. 4, p. 103-108, 2005. ISSN 0037-9875. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000229462400008 >.
- [116] SESHADRI, D.T. ; BHAT, N.V. Use of polyaniline as an antimicrobial agent in textiles. **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, v. 30, n. 2, p. 204, 2005. ISSN 0971-0426.
- [117] KUMAR, D. ; SHARMA, R. Advances in conductive polymers. **European polymer journal**, v. 34, n. 8, p. 1053-1060, 1998. ISSN 0014-3057.

Cap. 1

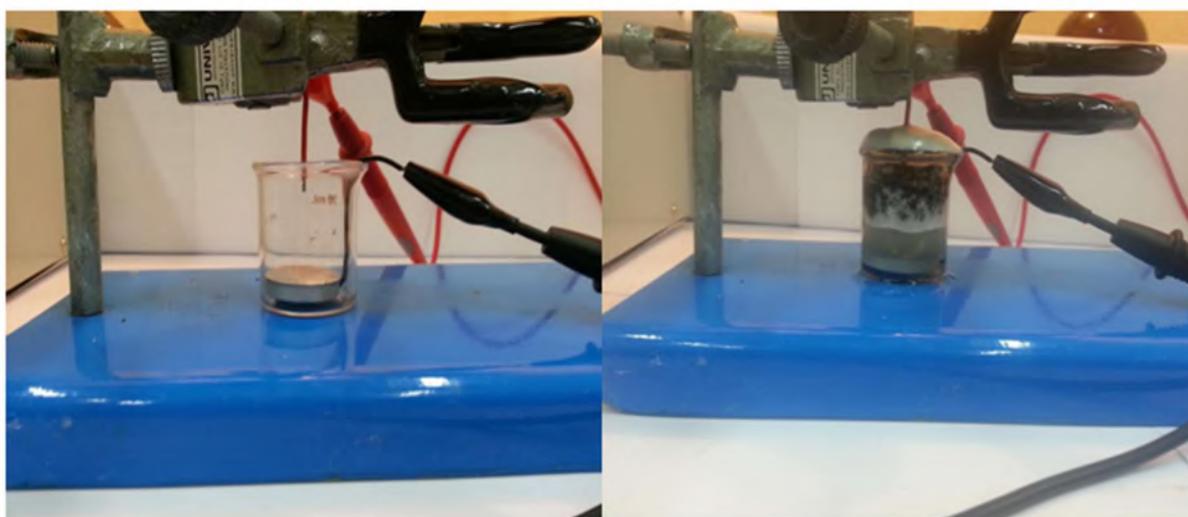
- [118] GUIMARD, N.K.;GOMEZ, N. ; SCHMIDT, C.E. Conducting polymers in biomedical engineering. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 8, p. 876-921, 2007/08/01/ 2007. ISSN 0079-6700. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670007000676> >.
- [119] SIEDENBIEDEL, F. ; TILLER, J.C. Antimicrobial Polymers in Solution and on Surfaces: Overview and Functional Principles. **Polymers**, v. 4, n. 1, p. 46, 2012. ISSN 2073-4360. Disponível em: < <http://www.mdpi.com/2073-4360/4/1/46> >.
- [120] XUE, Y.;XIAO, H. ; ZHANG, Y. Antimicrobial polymeric materials with quaternary ammonium and phosphonium salts. **International journal of molecular sciences**, v. 16, n. 2, p. 3626-3655, 2015.

Métodos de síntese e caracterização

2.1 Síntese do polipirrol

Para a síntese do polímero altamente ramificado, foi usado um reator com um catodo circular de 25 mm de diâmetro disposto à 25 mm do anodo e um fio metálico posicionado na interface ar-solução (Figura 2.). Após a alimentação, o processo de eletropolimerização anteriormente estudado ocorre.

Figura 2.1 Aparato experimental usado para síntese do polipirrol ramificado.



O polímero resultante (Figura 2.2) é lavado com água destilada a fim de retirar o eletrólito em excesso e então através do seu peso, é analisado o rendimento da reação em função dos parâmetros de síntese.

Figura 2.2 Polipirrol ramificado.



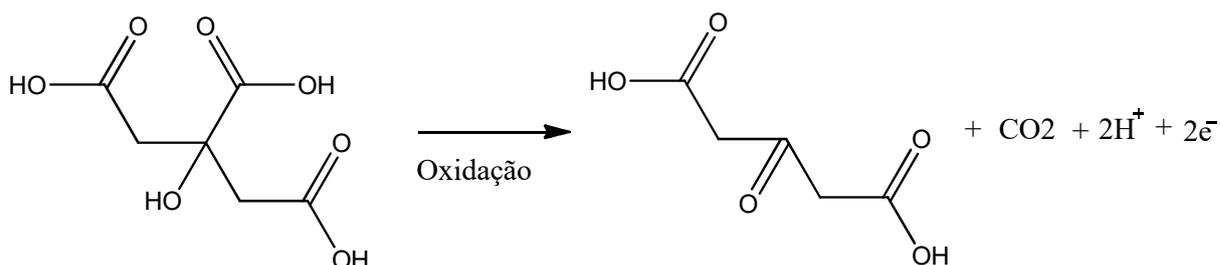
2.2 Síntese de nanopartículas de prata

2.2.1 Método de Turkevich (síntese com citrato)

Em 1951, Turkevich e colaboradores [1] sintetizaram nanopartículas de ouro a partir da redução de ácido cloroáurico com citrato de sódio em solução aquosa em ebulição. Anos mais tarde, esse método de Turkevich foi usado para a síntese de nanopartículas (AgNPs) de prata [2].

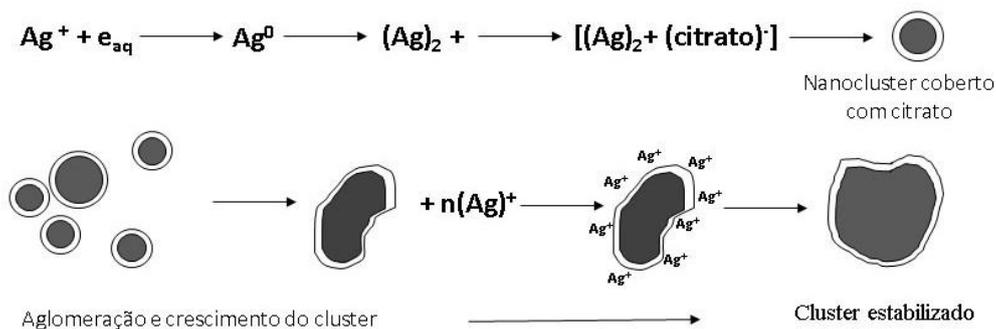
Esse método consiste basicamente em aquecer a solução de nitrato de prata até a ebulição e, logo após isso, adicionar uma solução de citrato de sódio. O citrato de sódio se oxida, forma a dicarboxilcetona e libera elétrons que são os responsáveis pela redução dos íons de prata (Figura 2.3).

Figura 2.3 Processo de oxidação do citrato dando origem a dicarboxilcetona.



Apesar das desvantagens, como por exemplo, um tamanho de partículas não muito uniforme, podendo apresentar partículas de 60 a 200 nm, esse método é usado amplamente na literatura. Uma característica importante desse método é que os íons de citrato agem simultaneamente como um agente redutor e um estabilizante [3], dessa maneira, sua concentração pode influenciar a taxa de redução e a nucleação e crescimento das partículas simultaneamente.

Figura 2.4 Esquema do crescimento das nanopartículas de prata[4].



No processo de redução por citrato (Figura 2.4), inicialmente poucas sementes de partículas de prata são formadas. Essas sementes complexam fortemente com os ânions citrato, que crescem lentamente através de mais agregação até um tamanho ideal em que a forte camada repelente do citrato impede nova agregação. Além disso, o crescimento destas partículas maiores pode ocorrer às custas de partículas menores, conhecido como maturação de Ostwald [5]. A medida que as partículas menores são oxidadas, íons de prata são reabsorvidos pela superfície dos cristalitos do metal onde sofrem uma redução. Essas reduções de íons Ag^+ na superfície das nanopartículas é mais fácil pela diminuição do potencial de redução na superfície do metal em comparação com a solução.

Devido à grande dispersão do tamanho de partículas e forma, é observada uma forte absorção do plásmon de superfície com um máximo em torno de 420 nm [4]. O tempo em que a solução permanece em ebulição durante a reação é de extrema importância para garantir a completa redução dos íons Ag^+ .

2.3 Métodos de Caracterização

2.3.1 Espectroscopia de Absorção na região do UV/Vis

Essa técnica espectroscópica está baseada nas transições eletrônicas interatômicas e moleculares, que são responsáveis pela absorção da luz na região do ultravioleta (200-400 nm) e no visível (400-800 nm) [6].

Quando um feixe de luz monocromática atravessa o meio absorvente a quantidade de luz absorvida dependerá da concentração, do coeficiente de absorção molar da espécie absorvedora e do percurso óptico da radiação [7]. Uma grande vantagem dessa técnica é a possibilidade de detectar individualmente a transferência de elétrons sem sobreposições de bandas de vibração vizinhas [8].

2.3.1.1 Lei de Lambert-Beer

Desprezando os efeitos de reflexão e absorção da cubeta, pode-se relacionar a intensidade do feixe transmitido com o feixe incidente pela lei de Beer:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon(\lambda)Cb}$$

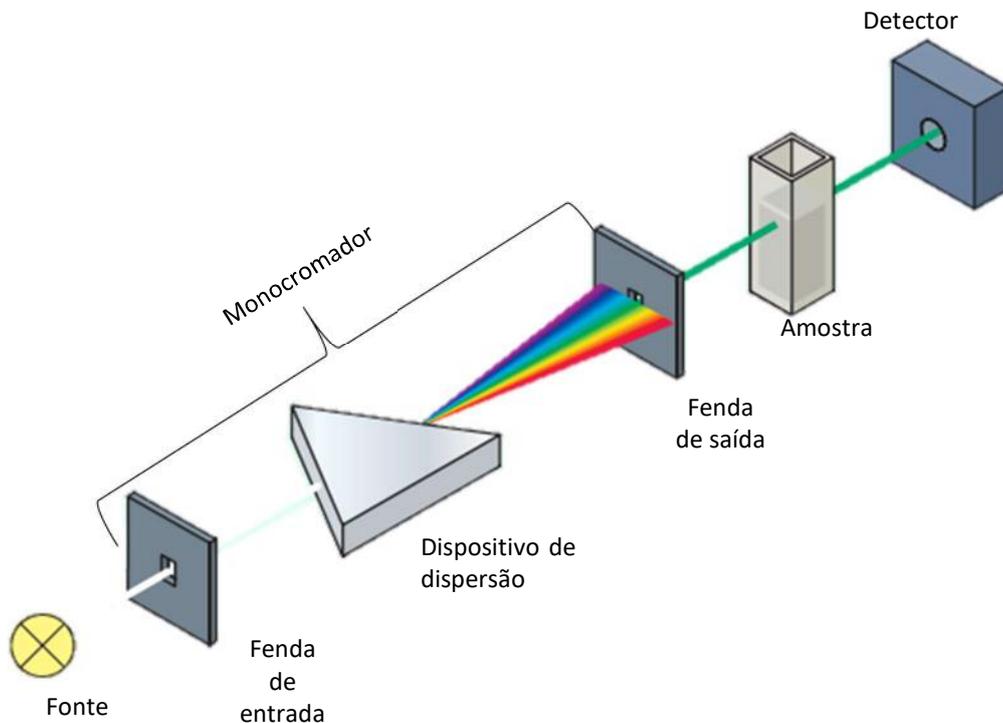
em que C é a concentração (mol.l^{-1}) da substância, ϵ é o coeficiente absorção molar ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) para o comprimento de onda λ e b é o percurso óptico (cm) da luz no meio. A razão das intensidades transmitida e incidente é chamada de transmitância, sendo nula em um meio completamente absorvente e um quando o meio é completamente transparente.

O logaritmo da transmitância, lei de Lambert-Beer, é chamado de absorbância (Eq. 2.2) e possui a vantagem de se relacionar linearmente com a concentração, percurso óptico e coeficiente de absorção molar.

$$A = -\log_{10}T = \epsilon(\lambda)Cb \quad 2.2$$

A Figura 2.5 mostra um esquema de um espectrofotômetro convencional de feixe único. A luz policromática da fonte é focada na fenda de entrada de um monocromador que transmite seletivamente uma faixa estreita de luz. Essa luz então passa pela amostra, em seguida chegando ao detector. A absorbância será determinada medindo a intensidade da luz que chega ao detector sem a amostra (“branco”) e comparando com a intensidade da luz que atinge o detector após passar pela amostra.

Figura 2.5 Esquema de um espectrofotômetro convencional.



Essa técnica é um dos métodos mais usados para estudar quantitativamente as propriedades de agregação de corantes em função da concentração, dado que para uma variação entre 10^{-3} a 10^{-6} M, existe um equilíbrio entre monômeros e dímeros [9]. Além disso é bastante usada na literatura para o monitoramento de fotodegradação de corantes em meio aquoso [10-14].

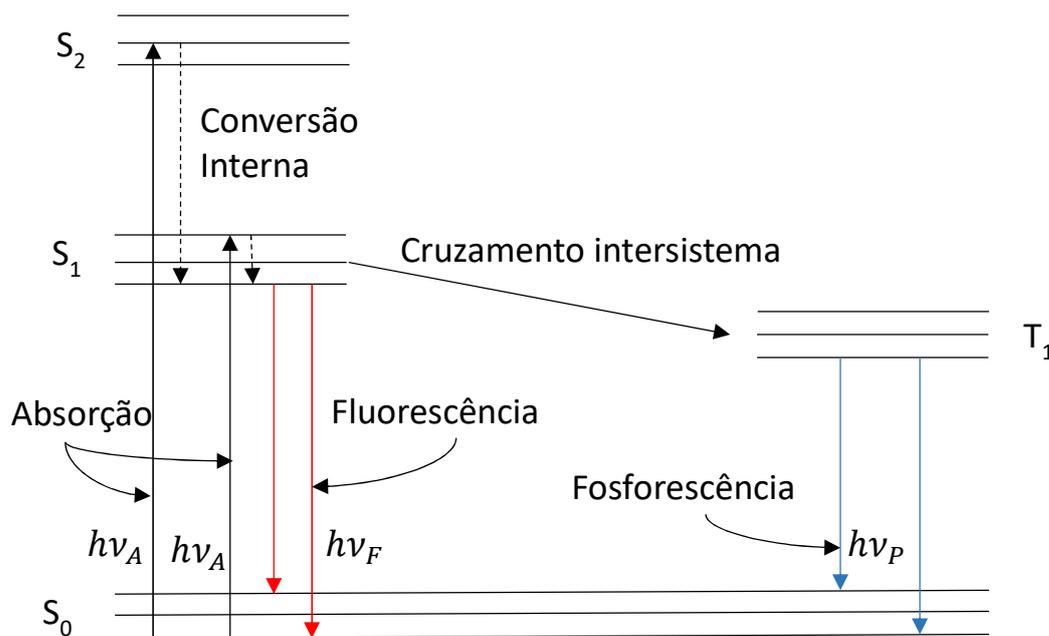
2.3.2 Espectroscopia de Fluorescência

O fenômeno de fluorescência molecular é baseado na emissão de um fóton quando um elétron excitado sofre uma transição de um estado excitado singlete para um estado singlete fundamental. Transições desse tipo envolvem a transição de elétrons n ou π disponíveis para orbitais π^* [15]. Em substâncias orgânicas, a fluorescência acontece normalmente em estruturas aromáticas, como as rodaminas.

Assim como na espectroscopia de absorção, a espectroscopia de fluorescência é um método rápido, sensível e uma técnica analítica não destrutiva que proporciona em poucos segundos assinaturas espectrais bem definidas [16]. Essa técnica tem recebido atenção na indústria da água no que diz respeito à sua potencial aplicação como uma técnica de monitoramento [17].

Os processos que ocorrem entre a absorção e a emissão de luz são normalmente ilustrados em um diagrama de Jablonski [18] (Figura 2.6).

Figura 2.6 Diagrama de Jablonski modificado.

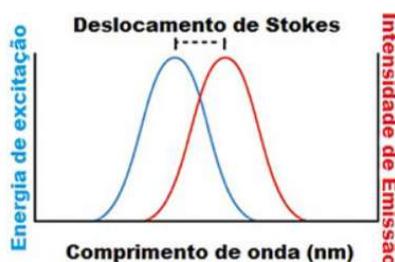


Quando há a absorção de fótons ($h\nu_A$), a molécula é excitada elevando elétrons de valência do estado fundamental para um orbital de maior energia. Se estado de

maior energia for um estado singleto (S_n), o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação original e o fenômeno de luminescência relativa à emissão do elétron ao retornar ao seu estado fundamental é chamado de fluorescência ($h\nu_F$). Por outro lado, quando a orientação do elétron promovido for invertida (estado tripleto T_n) dá-se origem ao fenômeno da fosforescência ($h\nu_F$). Devido a essa característica de manter a orientação original do elétron, a fluorescência ocorre muito rapidamente, com tempo de vida na ordem de nanossegundos (ns).

Na espectroscopia de fluorescência convencional, dois tipos básicos de espectros são normalmente obtidos. Quando uma amostra é excitada com um comprimento de onda fixo (λ_{ex}), um espectro de emissão é gerado, registrando a intensidade de emissão em função do comprimento de onda de emissão (λ_{em}). Um espectro de excitação pode ser obtido quando o λ_{ex} é variado, enquanto a intensidade da emissão é obtida em um λ_{em} fixo [16]. A emissão ocorre a partir do estado excitado S_1 o que torna a posição do espectro invariável com o comprimento de excitação, oposto do que acontece no caso da energia de emissão que depende do comprimento que a molécula é excitada [19]. Uma vez excitada, a molécula vai para níveis vibracionais mais elevados de um nível eletrônico, e o excesso de energia é rapidamente dissipado, levando a molécula para o nível vibracional fundamental do estado singleto excitado. A forma do espectro de excitação deve ser idêntica à do espectro de absorção da molécula e independente do comprimento de onda na qual a fluorescência é medida [15]. Como o fóton de emissão fluorescente possui menos energia que o fóton de excitação devido as perdas de energias, os espectros de absorção e emissão são distintos e cada molécula fluorescente possui um comprimento de onda de excitação e um comprimento de onda de emissão característico, em que a distância entre eles é chamada de deslocamento de Stokes [20] (Figura 2.7, fonte [20]).

Figura 2.7 Deslocamento de Stokes



A fluorescência de uma molécula pode ser suprimida (*quenching*) através de processos de desativação, como interação com outra substância no sistema, por luz

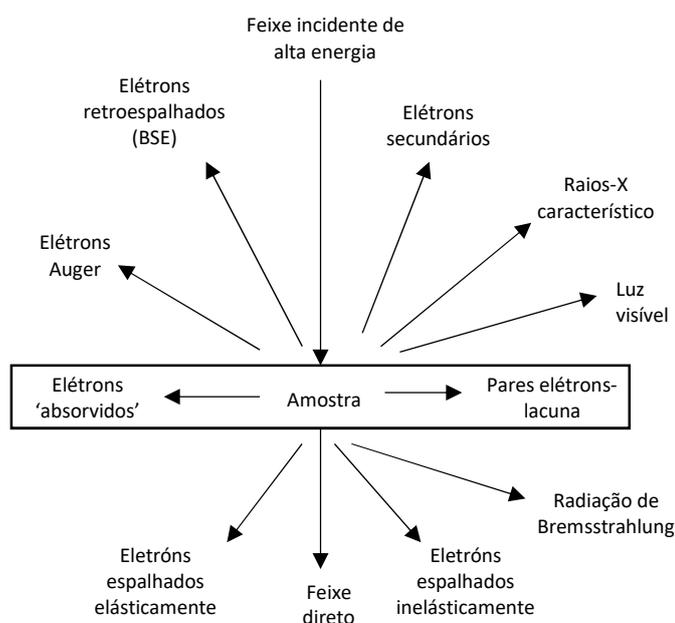
ultravioleta, temperatura, além da formação de compostos maiores como dímeros ou polímeros. Além destas, uma alteração na molécula fluorófora, como por exemplo o que acontece na fotodegradação, pode convertê-la em uma outra espécie, mudando o espectro de emissão. Dessa maneira, a supressão da fluorescência de um corante orgânico pode indicar a sua degradação, sendo usado neste grupo em vários trabalhos [21-23].

2.3.3 Microscopia eletrônica

Um microscópio eletrônico utiliza feixe de elétrons no lugar da luz, solucionando o problema de resolução estabelecido nos microscópios ópticos convencionais, devido aos efeitos de difração da luz [24]. Além disso, os elétrons como partículas carregadas, podem ser focalizados através de campos elétricos ou magnéticos, resultando em equipamentos que permitem aumentos de mais de 300 000 vezes.

Outra vantagem em usar elétrons é que eles produzem uma ampla gama de sinais secundários a partir da amostra, alguns resumidos na Figura 2.8 (adaptado de [25]). Muitos desses sinais são usados na microscopia eletrônica analítica, oferecendo informações químicas e muitos outros detalhes das amostras [25].

Figura 2.8 Sinais secundários gerados a partir de um feixe incidente de alta energia.



Dois tipos básicos de equipamentos são chamados de microscópios eletrônicos. O microscópio eletrônico de transmissão (TEM, do inglês *transmission electron microscope*) projeta elétrons através de um pedaço muito fino da amostra para

produzir uma imagem bidimensional na tela. O brilho de uma determinada área das imagens é proporcional ao número de elétrons que são transmitidos através da amostra. O microscópio eletrônico de varredura (SEM, do inglês *scanning electron microscope*) produz uma imagem em três dimensões. Esse microscópio usa um feixe de elétrons com um *spot* de 2 a 3 nm que varre a superfície da amostra gerando elétrons secundários e retroespalhados (Figura 2.8) que são então detectados por um sensor [26].

2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Nessa técnica, um feixe de elétrons de diâmetro pequeno é usado para varrer a amostra ponto a ponto, transmitindo o sinal captado pelos detectores, através de um conjunto eletrônico, para um display de computador. O feixe incidente é guiado através de um sistema de bobinas de deflexão varrendo a superfície retangularmente [24]. A imagem formada pelo microscópio eletrônico de varredura representa através de tons de cinza a contagem dos elétrons secundários (SE, do inglês *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE, do inglês *backscattered electrons*) emitidos pela amostra.

A imagem formada por elétrons SE apresenta detalhes da superfície da amostra [24], em que os tons mais claros normalmente representam regiões da amostra mais orientadas para a direção do detector, ou mesmo defeitos e bordas do material analisado. Para maior resolução da imagem por elétrons SE, é necessário um feixe com diâmetro menor, que pode variar em função das especificações do microscópio usado.

A imagem formada por elétrons BSE é capaz de mostrar diferenças na composição da amostra, em que regiões com tons mais claros estão associadas a partes da amostra com elementos com número atômico maior em relação aos tons mais escuros. Como a imagem formada por elétrons BSE é maior do que a formada por elétrons SE, a resolução do BSE se torna menor que a deste último.

É comum aos SEMs um sistema de EDS (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) acoplado, permitindo a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras a partir do sinal de raios X característicos (Figura 2.8). Nesse sistema os fótons de raios X emitidos pela amostra são detectados e classificados em função de sua energia e intensidade, obtendo rapidamente

informações sobre os elementos químicos presentes [27].

Quando os materiais não são condutores de elétrons é necessário um tratamento prévio, que consiste na metalização da superfície da amostra. Essa técnica é baseada na deposição de uma fina camada de um material condutor (normalmente ouro), possibilitando a passagem de elétrons [28].

2.3.5 *Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)*

O funcionamento básico desse equipamento se assemelha ao microscópio óptico. Os elétrons emitidos pela fonte são acelerados até a amostra. Um condensador óptico é usado para conseguir uma iluminação espacialmente uniforme sobre a amostra. Os elétrons são espalhados, difratados e absorvidos pela amostra, dependendo das propriedades dela, como massa, espessura, composição elementar e cristalinidade. A imagem é formada pela detecção dos elétrons que passaram pela amostra defletidos dentro de uma faixa angular, a qual é determinada pela abertura das lentes magnéticas [29]. Essa técnica desempenha um papel muito importante sempre que as propriedades macroscópicas são controladas ou influenciadas por defeitos ou interfaces, como por exemplo, os materiais eletrônicos que dependem do controle preciso das interfaces e multicamadas [30].

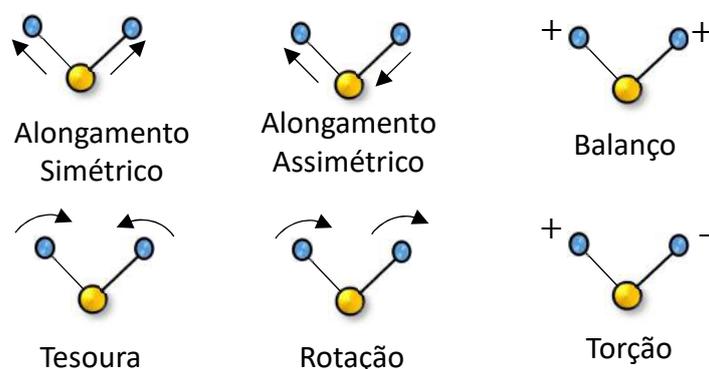
O TEM pode fornecer alta resolução porque o espalhamento elástico é um processo de interação altamente localizado na região blindada pelo potencial de Coulomb do núcleo atômico, enquanto que o espalhamento inelástico é mais difuso, ele se espalha por cerca de um nanômetro [31]. Ele oferece uma visão da microestrutura, ou seja, variações na estrutura de uma região para outra e a interface entre elas [30].

2.3.6 *Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês Fourier transform infrared spectroscopy)*

A espectroscopia de infravermelho (IR, do inglês, *infrared*) é uma técnica que está baseada nas vibrações de átomos de uma molécula. Um espectro desse tipo é normalmente obtido passando uma radiação IR através de uma amostra e determinando que fração da radiação incidente é absorvida em uma energia específica [32].

Para que uma molécula possua absorção na região do IR, é necessário que o seu momento dipolar elétrico mude durante o movimento. A interação da radiação no infravermelho com a matéria deve ser relacionada com as mudanças nos dipolos moleculares associados à vibrações e rotações. Dessa maneira, as bandas de absorção são atribuídas aos grupos funcionais sendo chamadas de vibrações fundamentais desses grupos [33], pois estão ligadas aos movimentos que os átomos das moléculas podem efetuar entre si, mudando o comprimento de suas ligações ou saindo do seu plano atual.

Figura 2.9 Modos de vibração fundamentais.



Quando as vibrações envolvem mudança no comprimento das ligações, elas são chamadas de alongamento ou deformação axial (*stretching*), sendo simétrico quando em fase e assimétrico quando fora de fase. Quando uma mudança de m ângulo está presente na vibração ela é chamada de deformação angular (*bending*), podendo estar no plano, chamada tesoura (*Scissoring*) ou fora do plano, chamadas rotação (*Rocking*), torção (*Twisting*) e balanço (*Wagging*) (Figura 2.9).

Há diversos tipos de espectrômetros de infravermelho no mundo, entretanto um dos mais usados são os FTIRs [34]. Nesses equipamentos é utilizado a transformada de Fourier (FT, do inglês *Fourier transform*), um termo geral que descreve a análise de qualquer sinal variável em termos de suas frequências constituintes. O poder desse método está na análise simultânea de um intervalo de frequências em uma única operação. Essa tecnologia permite a obtenção de um espectro inteiro em um tempo muito menor do que um espectrômetro convencional (a base de elementos dispersivos) precisaria. Assim os espectrômetros com transformada de Fourier são mais rápidos por um fator igual ao número de elementos resolvíveis no espectro [35].

A espectroscopia de FTIR tira proveitos dessas características vibracionais particulares de cada composto registrando a energia de absorção em uma gama de

frequências, identificando qualitativa ou quantitativamente compostos individuais em sistemas complexos [36].

2.3.7 Difratometria de Raios X

A difratometria de raios-X (DRX) é uma das técnicas mais importantes na determinação de estrutura cristalina das substâncias, uma vez que o comprimento de onda dessa radiação é menor que os espaços interatômicos.

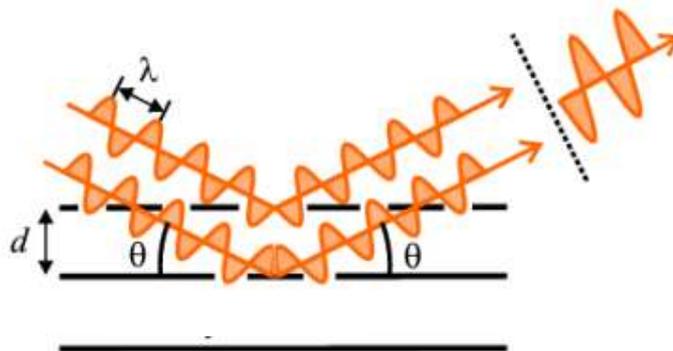
Quando um feixe de raios X incide em um cristal, este interage com os átomos do material, dando origem ao fenômeno de difração (Figura 2.10). Esse fenômeno obedece a lei de Bragg (Eq. 2.3), a qual relaciona o ângulo de difração e a distância entre os planos que originaram a difração [37], dado que só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ .

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

2.3

Essa técnica pode ser usada na caracterização de nanopartículas metálicas, como a prata, pois cada elemento, quando cresce em uma estrutura cristalina possui características próprias em função de suas propriedades estruturais como parâmetro de rede, distância interplanar entre outras, na qual apresentarão picos específicos em ângulos de difração (Eq. 2.3). Há bancos de dados que catalogam cada elemento, identificando seus picos e planos associados, como o JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

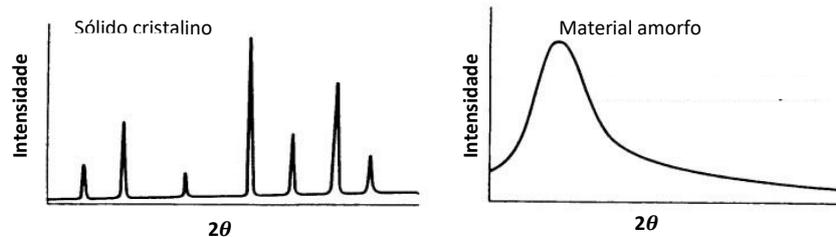
Figura 2.10 - Ilustração da lei de Bragg. Os planos adjacentes da rede cristalina possuem espaçamento d . O feixe incide e é refletido com o mesmo ângulo θ .



Além das convencionais estruturas inorgânicas, polímeros e fibras podem possuir uma ordem particular que pode ser identificada usando método de difração de raios X. Estes polímeros são, pelo menos em uma pequena porção, cristalinos ou

pseudo cristalinos com estruturas ordenadas parcialmente, causando picos de difração característicos em baixos ângulos. A Figura 2.11 apresenta difratogramas típicos de um material policristalino (esquerda) e de um líquido ou sólido amorfo (direita).

Figura 2.11 Difratogramas típicos de um material policristalino (esquerda) e de um líquido ou sólido amorfo (direita).



2.3.8 BET (Método Brunauer, Emmett, and Teller)

Áreas superficiais são normalmente calculadas usando o método BET em que consiste na aplicação da teoria de Brunauer, Emmett e Teller, publicada em 1938 [38]. Esse método é um procedimento padrão que permite a comparação entre materiais diferentes e com materiais referência a partir da literatura [39].

Essa teoria matemática busca descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, servindo como base para a análise da área superficial específica de um material. O método BET é uma extensão da teoria de Langmuir que relaciona a fisissorção de uma camada única de moléculas de gás, os chamados adsorbatos, sobre uma superfície sólida sob pressão de gás do meio e à temperatura fixa [40]. No caso do método BET, houve uma extensão à teoria de Langmuir introduzindo o conceito de multicamadas à teoria.

Através das medidas de BET, é possível verificar a área superficial do polímero polipirrol ramificado em relação ao polímero convencional, bem como relacionar a diminuição da área disponível do polímero com a incorporação das nanopartículas metálicas em seus sítios disponíveis [41].

2.3.9 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância (EI) é uma das mais confiáveis e eficientes técnicas para obter informações sobre características elétricas de sistemas

eletroquímicos, como capacitância de dupla camada, o coeficiente de íon-difusão, determinação da taxa de transferência de carga e processos de transporte de carga além da determinação da resistência do sistema [42, 43].

A impedância (Z) do sistema representa a característica do circuito, medida em Ohm (Ω), que impede o fluxo de elétrons através dele quando o circuito está exposto a uma perturbação elétrica periódica. O recíproco da impedância é chamado de admitância, denotado por Y , e medido em Siemens (S). Matematicamente, a impedância é expressa como um número complexo composto de uma resistência e uma reatância. A resistência é uma propriedade estática do sistema e é independente do sinal incidente. Ela é representada pela parte real da impedância e é denotada por R_e , Z_{real} ou Z' . Por outro lado, a reatância é dependente da frequência e aparece em capacitores e indutores em consequência da frequência do sinal aplicado. A reatância é representada pela parte imaginária da impedância e é simbolizada por R_{im} , X_C ou Z_C'' para reatância capacitiva e X_L ou Z_L'' para reatância indutiva. A lei de Ohm na Eq. 2.4 define a resistência R em termos do potencial V , corrente I , como:

$$R = \frac{V}{I} \quad 2.4$$

Enquanto que a lei de Ohm aplicada em um sinal alternado define a impedância Z em termos do potencial alternado E_t e corrente de resposta I_t , como:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} \quad 2.5$$

O sinal de excitação pode ser expresso como uma função do tempo:

$$E_t = E_0 \text{sen} \omega t \quad 2.6$$

Em que E_t é o potencial no tempo t , E_0 é a amplitude da tensão em $t = 0$, e ω é a frequência angular dada por $\omega = 2\pi f$, expressa em radianos/segundo e a frequência f , em hertz.

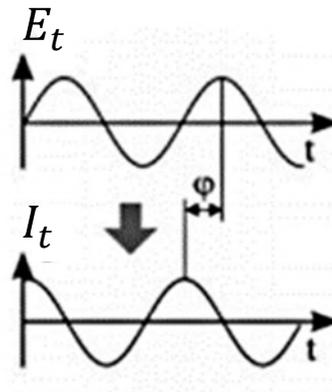
Para um sistema linear, o sinal de resposta I_t tem uma diferença de fase φ (Figura 2.12), e uma amplitude I_0 , o qual podemos escrever:

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t - \varphi) \quad 2.7$$

Substituindo as Eq. 2.6 e 2.7 em 2.5 pode-se calcular a impedância Z do sistema:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{sen} \omega t}{I_0 \text{sen}(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\text{sen} \omega t}{\text{sen}(\omega t - \varphi)} \quad 2.8$$

Figura 2.12 Diferença de fase entre a tensão aplicada e a corrente de resposta.



A impedância Z agora está expressa em termos de uma magnitude Z_0 e uma diferença de fase φ .

A Eq. 2.8 pode ser reescrita usando a relação de Euler, dada por:

$$e^{j\varphi} = \cos\varphi + j\sin\varphi \quad 2.9$$

Em que $j = \sqrt{-1}$.

Assim, o potencial E_t e a corrente I_t podem ser escritos, a partir da relação de Euler na Eq. 2.9, como:

$$E_t = E_0 e^{j\omega t} \quad 2.10$$

e

$$I_t = I_0 e^{j(\omega t - \varphi)} \quad 2.11$$

De maneira que a impedância, Z , é:

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t - \varphi)}} = Z_0 e^{j\varphi} \quad 2.12$$

$$\Rightarrow Z(\omega) = Z_0(\cos\varphi + j\sin\varphi) \quad 2.13$$

A impedância agora está na forma de uma parte real ($Z_0 \cos\varphi$) e uma parte imaginária ($Z_0 \sin\varphi$) que pode ser representada da seguinte maneira:

$$ReZ = Z' = Z_{real} = Z_0 \cos\varphi \quad 2.13$$

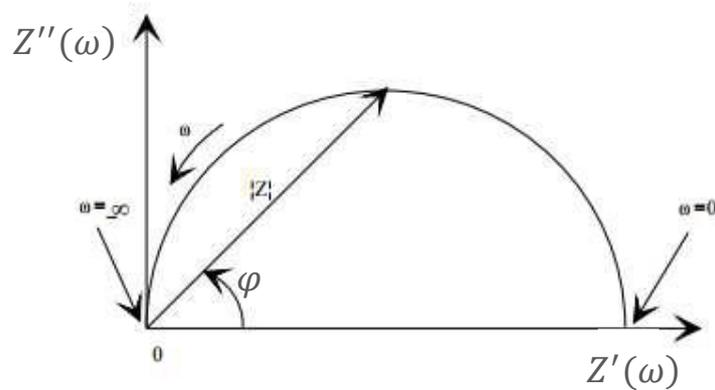
$$ImZ = Z'' = Z_{imag} = Z_0 \sin\varphi \quad 2.14$$

Para análise dos dados, a impedância calculada é normalmente expressa através de um diagrama de Nyquist e/ou um diagrama Bode.

2.3.9.1 Diagrama de Nyquist e diagrama de Bode para análise de Impedância

O diagrama de Nyquist, ou também conhecido diagrama de Cole-Cole, é um dos mais populares formatos para avaliar parâmetros eletroquímicos como resistência de solução (R_S), resistência de polarização de eletrodo (R_P), capacitância de dupla camada (C_{dl}), etc. Esse diagrama representa as componentes $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ em um plano complexo, chamado de plano de Argand-Gauss (Figura 2.13) [44].

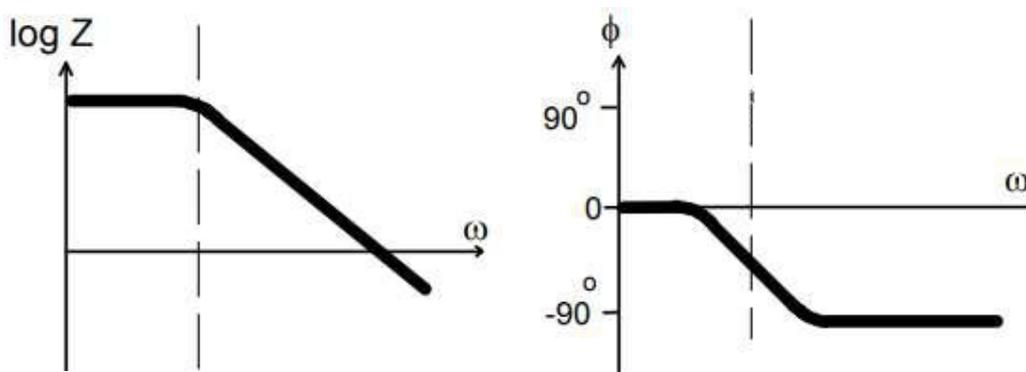
Figura 2.13 Diagrama de Nyquist



Entre as várias vantagens do diagrama de Nyquist, está o cálculo da resistência da amostra extrapolando a curva para o eixo dos X. Uma das principais desvantagens é que nesse diagrama a informação sobre a frequência é perdida, tornando inviável o cálculo da C_{dl} .

O diagrama de Bode representa o valor absoluto de $Z(\omega)$ e a diferença de fase $\varphi(\omega)$ no domínio da frequência (Figura 2.14) [44].

Figura 2.14 Diagrama de Bode



Uma vez que a frequência está no eixo das abscissas, é fácil verificar o comportamento da impedância e da diferença de fase em função da frequência do sinal aplicado. Os parâmetros R_S , R_P e C_{dl} e valores da frequência para deslocamentos

de fase $\varphi(\omega)$ máximo/mínimo podem ser obtidos usando esse tipo de diagrama. Essa representação é usada principalmente quando a dispersão dos dados não possibilita o ajuste adequado no diagrama de Nyquist.

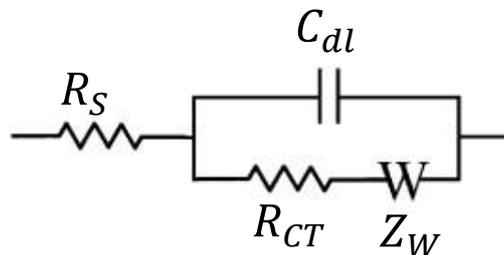
Um modelo físico completo de todos os processos físicos de um sistema eletroquímica pode ser bastante complicado, tornando viável mostrar que a impedância medida pode ser bem aproximada pela impedância de um circuito equivalente de resistores e capacitores ideais, as vezes indutâncias. Nesses circuitos a resistência representa um caminho condutor e um dado resistor no circuito deve descrever a condutividade do material. Capacitâncias e indutâncias são normalmente associadas a regiões de polarização de cargas espaciais e a processos específicos de adsorção em um eletrodo. Uma grande classe de sistemas pode ser representada pelo circuito equivalente de Randles, que será abordado na próxima seção.

2.3.9.2 Modelo de Circuito Equivalente Eletroquímico de Randles

Este modelo foi apresentado por Randles em 1947 [45]. O modelo fornece a descrição dos processos cinéticos que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito. Esses processos incluem a rápida transferência de massa, reação de transferência de carga e processos de difusão na interface.

O circuito de Randles (Figura 2.15) inclui a capacitância de dupla camada, C_{dl} , resistência da solução, R_S , resistência à transferência de carga, R_{CT} e o elemento de Warburg, Z_W .

Figura 2.15 Circuito equivalente de Randles.



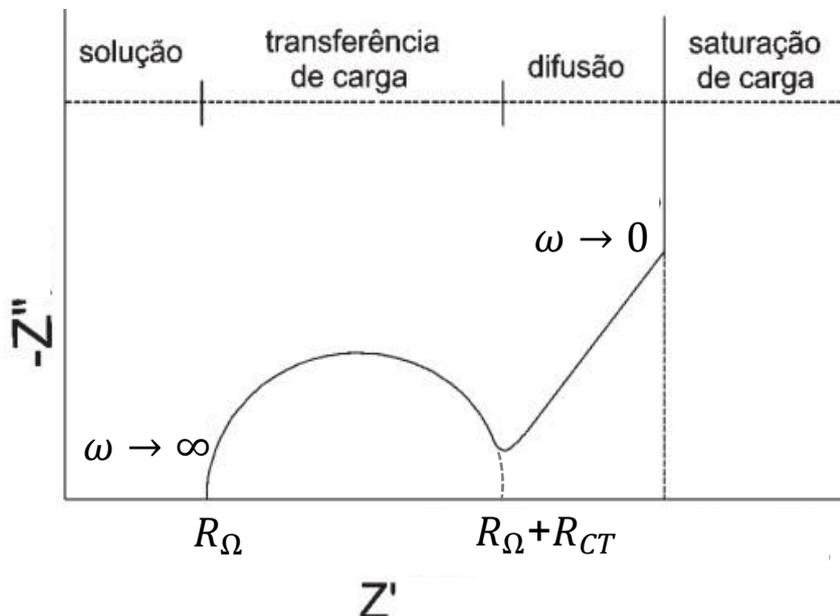
A expressão para o valor absoluto da impedância como função da frequência é dada por:

$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_{CT}}{1 + \omega^2 R_{CT}^2 C_{dl}^2} - \frac{j\omega R_{CT}^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_{CT}^2 C_{dl}^2} \quad 2.15$$

O diagrama de Nyquist para um circuito de Randles é sempre um semicírculo devido ao circuito RC (Figura 2.16). A resistência da solução R_S , também chamada de

R_{Ω} na literatura, pode ser calculada pela interceptação do gráfico no eixo real em alta frequência. A partir da análise da Eq. 2.15, em regiões de baixas frequências ($\omega \rightarrow 0$) a parte real da impedância tende a $R_S + R_{CT}$, enquanto que a altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$), a contribuição da resistência à transferência de cargas é muito pequena e a parte real tende a R_S . Com esse estudo é possível mapear as informações a respeito da resistência à transferência de cargas e da resistência que a solução oferece à locomoção dos íons, bem como das regiões de frequência em que esses processos se tornam mais evidentes.

Figura 2.16 Diagrama de Nyquist para o modelo de Randles.



O elemento de Warburg foi introduzido no circuito original de Randles por Grahame [46]. Ele apresentou as caracterizações em função da frequência do resistor e do capacitor que são originados a partir da equação de difusão linear em um elemento anomalístico chamado Warburg. Matematicamente o elemento de Warburg é dado por:

$$Z_W = \frac{\sigma_W}{\sqrt{j\omega}} \quad 2.16$$

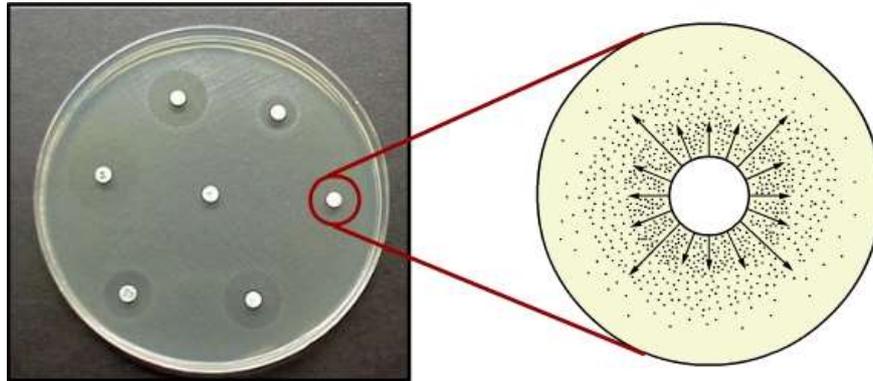
Em que σ_W é chamado de coeficiente de difusão de Warburg. A característica da impedância de Warburg é uma linha reta com uma inclinação de 45° em baixas frequências. Em uma baixa frequência pode haver a difusão dos reagentes na superfície do eletrodo, o que não ocorre em frequências mais elevadas pois não há tempo para difundir.

É possível encontrar na literatura trabalhos que usam essa técnica afim de avaliar as propriedades elétricas do polipirrol a partir de alguma modificação durante a síntese, como uma dopagem ou inserção de nanopartículas. Shao e colaboradores [47] verificaram que a deposição de uma membrana lipídica aumenta substancialmente a resistência do sistema resultante. Su e Huang [48] verificam que filmes finos a base de compósitos Ppy/TiO₂ podem apresentar maior ou menor resistência elétrica em função da concentração de nanopartículas de dióxido de titânio enquanto que Yakuphanoglu [49] usa a espectroscopia de impedância para estudar as propriedades elétricas do polipirrol dopado com ácido bórico. Através dessa técnica, pode-se identificar o melhor surfactante dopante para a síntese do polipirrol, e conseqüentemente, o polímero condutor com menor resistência à transferência de carga. Esse parâmetro possui fundamental importância para escolha do sistema que apresenta maior sinergia com o TiO₂ na troca de elétrons responsáveis pelas reações de fotodegradação estudadas.

2.4 Método de difusão em Ágar

O teste de difusão em ágar ou difusão em placas é um método físico em que a bactéria é colocada contra uma substância antibiótica em um meio de cultura sólido e relaciona o tamanho da zona de inibição com a sensibilidade do microorganismo em relação à substância antimicrobiana [50]. A aplicação dessa substância nesse teste pode ser feita por meio de perfuração direto em ágar, cilindros de porcelana ou de aço inoxidável, ou em discos de papel (Figura 2.17). Nesse trabalho, foi usado o agente bactericida na forma de disco para os testes de difusão. Esse método foi descrito em 1966 por Bauer e Kirby [51], fornece resultados qualitativos, sendo um dos mais populares em laboratórios de microbiologia devido à sua relativa simplicidade e capacidade de testar facilmente vários agentes antimicrobianos em cada bactéria isolada [52].

Figura 2.17 Teste de difusão em agar, à esquerda halos de inibição devido ao agente antimicrobiano nos discos, a direita perfil de difusão através do meio (Fonte: Anvisa).



Esse método é realizado com base no CLSI (*Clinical and Laboratory Standards Institute*) [53], que padroniza os testes de sensibilidade a antimicrobianos por Disco-difusão:

- O inóculo deve ser preparado em suspensão salina a partir de colônias isoladas em uma placa de ágar. Para padronizar sua concentração para o teste é usado um padrão de turbidez a base de BaSO_4 equivalente a um padrão de 0,5 na escala McFarland.
- Dentro de 15min após o ajuste da turvação, um *swab* (cotonete) estéril é mergulhado na suspensão ajustada. O *swab* deve ser girado várias vezes e pressionado firmemente na parede interna do tudo acima do nível do líquido para remover o excesso de líquido do *swab*.
- Após isso, deve-se inocular a superfície seca de uma placa de ágar Müller Hinton (MHA) através do contato do *swab* sobre toda a superfície do ágar. Esse procedimento deve ser repetido mais duas vezes girando a placa em 60° cada vez para garantir uma distribuição uniforme do inóculo. Como passo final, passa-se o *swab* na margem da placa de ágar.
- Um conjunto predeterminado de discos antimicrobianos é colocado na superfície da placa de ágar semeada. Cada disco deve ser pressionado de encontro à placa, de maneira a assegurar contato completo com a superfície de ágar. Os discos devem ser distribuídos por igual, de maneira que a distância de centro para centro não exceda 24 mm.
- As placas devem ser invertidas e colocadas numa estufa, a 35°C , até 15 minutos após a aplicação dos discos.

- Após 16-18 horas de incubação, examina-se cada placa. Se a placa foi satisfatoriamente semeada, e o inoculo era correto, os halos de inibição resultantes serão uniformemente circulares e haverá um tapete confluyente de crescimento. Os diâmetros dos halos de inibição total (julgadas a olho nu) são mensurados, incluindo o diâmetro do disco.

2.5 Tempo de morte

Esse tipo de caracterização tem sido usada para determinar a cinética de morte de bactérias *in vitro* e pode ser eficiente para se distinguir se a morte bacteriana é dependente do tempo ou da concentração do agente usado [54].

Esse método também é realizado com base no CLSI com algumas modificações [55]:

- Esse método é feito em tubos de vidro, cada um contendo uma quantidade adequada do caldo a ser utilizado e uma concentração previamente definida do agente antimicrobiano, além das bactérias inoculadas.
- Alíquotas dessa solução são retiradas em intervalos de tempo distintos e semeadas em Ágar Padrão para Contagem (PCA).
- Após a homogeneização, as placas são incubadas a 37 °C por 24 horas.
- A leitura da placa é realizada com o auxílio de um contador de colônias, em que o resultado é mostrado na forma de UFC/mL (unidades formadoras de colônia por mililitro) em função do tempo.

2.6 Referências

- [1] TURKEVICH, J.; STEVENSON, P.C. ; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p. 55-75, 1951.
- [2] LEE, P.C. ; MEISEL, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 17, p. 3391-3395, 1982. ISSN 0022-3654. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1982PC66700025 >.
- [3] KRUTYAKOV, Y.A.et al. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. **Russian Chemical Reviews**, v. 77, n. 3, p. 233-257, 2008. ISSN 0036-021X.
- [4] PILLAI, Z.S. ; KAMAT, P.V. What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 3, p. 945-951, 2004. ISSN 1520-6106.
- [5] NGUYEN HOANG, T.K.et al. Ostwald ripening of alkane in water emulsions stabilized by sodium dodecyl benzene sulfonate. **Langmuir**, v. 18, n. 26, p. 10086-10090, 2002. ISSN 0743-7463.
- [6] TREVISAN, M.G. ; POPPI, R.J. Química analítica de processos. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1065, 2006. ISSN 0100-4042.
- [7] MARTINHO, J. **Espectroscopia de Absorção no Ultra-Violeta e Visível**: Química 1994.
- [8] HUNGER, M. ; WEITKAMP, J. In situ IR, NMR, EPR, and UV/Vis spectroscopy: Tools for new insight into the mechanisms of heterogeneous catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 16, p. 2954-2971, 2001. ISSN 1521-3773.
- [9] ANTONOV, L.et al. UV–Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water. **Talanta**, v. 49, n. 1, p. 99-106, 1999. ISSN 0039-9140.
- [10] DANESHVAR, N.; SALARI, D. ; KHATAEE, A.R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 2–3, p. 317-322, 3/15/ 2004. ISSN 1010-6030. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603003003782> >.
- [11] JAIN, R.et al. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 956-964, 12// 2007. ISSN 0301-4797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479706003483> >.
- [12] SAKTHIVEL, S.et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 77, n. 1, p. 65-82, 4/30/ 2003. ISSN 0927-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024802002556> >.
- [13] NEPPOLIAN, B.et al. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. **Journal of hazardous materials**, v. 89, n. 2, p. 303-317, 2002. ISSN 0304-3894.

- [14] MA, Y. ; YAO, J.N. Photodegradation of rhodamine B catalyzed by TiO₂ thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 116, n. 2, p. 167-170, Jul 15 1998. ISSN 1010-6030. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000075345900012 >.
- [15] SENESI, N.et al. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 152, n. 4, p. 259-271, 1991. ISSN 0038-075X.
- [16] SÁDECKÁ, J. ; TÓTHOVÁ, J. Fluorescence spectroscopy and chemometrics in the food classification-a review. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 25, n. 4, p. 159-173, 2007.
- [17] HENDERSON, R.et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review. **Water research**, v. 43, n. 4, p. 863-881, 2009. ISSN 0043-1354.
- [18] LICHTMAN, J.W. ; CONCHELLO, J.-A. Fluorescence microscopy. **Nature methods**, v. 2, n. 12, p. 910-919, 2005. ISSN 1548-7091.
- [19] ALBANI, J.R. Fluorescence spectroscopy principles. **Principles and applications of fluorescence spectroscopy**, p. 88-114, 2008. ISSN 0470692057.
- [20] PAVONI, J.F.et al. Uma montagem experimental para a medida de fluorescência. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 36, p. 01-09, 2014. ISSN 1806-1117. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172014000400018&nrm=iso>.
- [21] MACEDO, E.R.et al. Dye aggregation and influence of pre-micelles on heterogeneous catalysis: A photophysical approach. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 392, n. 1, p. 76-82, 12/5/ 2011. ISSN 0927-7757. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775711006078>>.
- [22] MACEDO, E.R.;OLIVEIRA, P.S. ; DE OLIVEIRA, H.P. Synthesis and characterization of branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 307–308, p. 108-114, //1 ISSN 1010-6030. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603015001409>>. Acesso em: 2015/8/1/.
- [23] NASCIMENTO, K.N.D.S.et al. Photocatalytic activity of ZnO composites against rhodamine B and rhodamine 6G. **Fibers and Polymers**, v. 16, n. 10, p. 2177-2183, 2015. ISSN 1875-0052. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12221-015-5456-x>>.
- [24] DEDAVID, B.A.;GOMES, C.I. ; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdIPUCRS, 2007. ISBN 8574307025.
- [25] WILLIAMS, D.B. ; CARTER, C.B. The transmission electron microscope. In: (Ed.). **Transmission electron microscopy**: Springer, 1996. p.3-17.
- [26] BOZZOLA, J.J. ; RUSSELL, L.D. **Electron microscopy: principles and techniques for biologists**. Jones & Bartlett Learning, 1999. ISBN 0763701920.
- [27] LEANDRO DA CONCEIÇÃO, L.et al. Utilizando Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para Comparação de Medicamentos Genéricos e Similar com o seu Referência. **Revista Brasileira de Ciências da Saúde**, v. 19, n. 3, p. 179-186, 2016.

- [28] SOARES, B.M.C. ; SARON, E.S. Microanálise elementar de materiais: Aplicações do sistema MEV-EDX. **Informativo CETEA-Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens. Rio de Janeiro-RJ: CETEA-ITAL**, 2010.
- [29] CHAPMAN, J. The investigation of magnetic domain structures in thin foils by electron microscopy. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 17, n. 4, p. 623, 1984. ISSN 0022-3727.
- [30] PENNYCOOK, S.J. Transmission electron microscopy. **Encyclopedia of condensed matter physics**, p. 240-247, 2005.
- [31] REIMER, L. **Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis**. Springer, 2013. ISBN 3662135531.
- [32] STUART, B. **Infrared spectroscopy**. Wiley Online Library, 2005. ISBN 0471238961.
- [33] BERTHOMIEU, C. ; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynthesis research**, v. 101, n. 2-3, p. 157-170, 2009. ISSN 0166-8595.
- [34] SMITH, B.C. **Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy**. CRC press, 2011. ISBN 1420069306.
- [35] JAGGI, N. ; VIJ, D. Fourier transform infrared spectroscopy. In: (Ed.). **Handbook of Applied Solid State Spectroscopy**: Springer, 2006. p.411-450.
- [36] SWANN, G.E. ; PATWARDHAN, S. Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for assessing biogenic silica sample purity in geochemical analyses and palaeoenvironmental research. **Climate of the Past**, v. 7, n. 1, p. 65-74, 2011. ISSN 1814-9324.
- [37] ALBERS, A. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34, 2002.
- [38] BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. ; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. ISSN 0002-7863.
- [39] WALTON, K.S. ; SNURR, R.Q. Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 27, p. 8552-8556, 2007. ISSN 0002-7863.
- [40] LANGMUIR, I. The evaporation, condensation and reflection of molecules and the mechanism of adsorption. **Physical Review**, v. 8, n. 2, p. 149, 1916.
- [41] SETSHEDI, K.Z. et al. Breakthrough studies for Cr(VI) sorption from aqueous solution using exfoliated polypyrrole-organically modified montmorillonite clay nanocomposite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2208-2216, 2014/07/25/ 2014. ISSN 1226-086X. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13004723> >.
- [42] ATES, M. Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, n. 1, p. 1-10, 2011. ISSN 0300-9440.

- [43] FERLONI, P.;MASTRAGOSTINO, M. ; MENEGHELLO, L. Impedance analysis of electronically conducting polymers. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 1, p. 27-33, 1996. ISSN 0013-4686.
- [44] RIBEIRO, D.V.;SOUZA, C.A.C. ; ABRANTES, J.C.C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, p. 529-546, 2015. ISSN 1983-4195. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1983-41952015000400529&nrm=iso >.
- [45] RANDLES, J.E.B. Kinetics of rapid electrode reactions. **Discussions of the faraday society**, v. 1, p. 11-19, 1947.
- [46] GRAHAME, D.C. Fiftieth Anniversary: Mathematical Theory of the Faradaic Admittance: Pseudocapacity and Polarization Resistance. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 99, n. 12, p. 370C-385C, December 1, 1952 1952. Disponível em: < <http://jes.ecsdl.org/content/99/12/370C.abstract> >.
- [47] SHAO, Y.et al. Conducting polymer polypyrrole supported bilayer lipid membranes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 20, n. 7, p. 1373-1379, 2005/01/15/ 2005. ISSN 0956-5663. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566304002428> >.
- [48] SU, P.-G. ; HUANG, L.-N. Humidity sensors based on TiO2 nanoparticles/polypyrrole composite thin films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 123, n. 1, p. 501-507, 2007/04/10/ 2007. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400506006654> >.
- [49] YAKUPHANOGLU, F.et al. Impedance spectroscopy properties of polypyrrole doped with boric acid. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 9, p. 817-822, 2011/05/01/ 2011. ISSN 0379-6779. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037967791100052X> >.
- [50] OSTROSKY, E.A.et al. Métodos para avaliação da atividade antimicrobiana e determinação da concentração mínima inibitória (CMI) de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 18, n. 2, p. 301-307, 2008. ISSN 0102-695X.
- [51] BAUER, A.W.et al. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. **Am J Clin Pathol**, v. 45, n. 4, p. 493-6, Apr 1966. ISSN 0002-9173 (Print) 0002-9173.
- [52] BIEMER, J.J. Antimicrobial susceptibility testing by the Kirby-Bauer disc diffusion method. **Annals of Clinical & Laboratory Science**, v. 3, n. 2, p. 135-140, 1973. ISSN 0091-7370.
- [53] CLSI. **Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests; Approved Standard—Eleventh Edition**. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute 2012.
- [54] PANKEY, G. ; SABATH, L. Clinical relevance of bacteriostatic versus bactericidal mechanisms of action in the treatment of Gram-positive bacterial infections. **Clinical infectious diseases**, v. 38, n. 6, p. 864-870, 2004. ISSN 1058-4838.
- [55] BARRY, A.L.et al. Methods for determining bactericidal activity of antimicrobial agents: approved guideline. **NCCLS document M26-A**, v. 19, n. 18, 1999.

Síntese e Caracterização de fotocatalisadores a base de polipirrol ramificado /dióxido de titânio

Artigo publicado na revista Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.

Ercleiton R. Macedo ^{a,b}, Patrícia S. Oliveira ^a, Helinando P. de Oliveira ^{a,*}

^aLaboratório de Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos, Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, Bahia 48902-300, Brazil

^bInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Petrolina, 56302-320 Pernambuco, Brasil

Contato do autor. Tel.: +55 87 21016795; fax: +55 87 21016795.

E-mail: helinando.oliveira@univasf.edu.br (H.P. de Oliveira).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.04.013> 1010-6030/ã 2015 Elsevier B.V Todos os direitos reservados

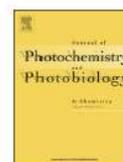
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 307 (2015) 108–114



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A:
Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem



Synthesis and characterization of branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts



Ercleiton R. Macedo ^{a,b}, Patrícia S. Oliveira ^a, Helinando P. de Oliveira ^{a,*}

^aLaboratório de Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos, Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, Bahia 48902-300, Brazil

^bInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Petrolina, 56302-320 Pernambuco, Brazil

Abstract

Polymer composites synthesized by fractal growth of polypyrrole in the presence of titanium dioxide nanoparticles were investigated as potential photocatalysts. These branched structures are characterized by high surface area and improved action as photocatalyst in the degradation of rhodamine B. The resulting absorption of photons in the visible region and low rate of electron–hole recombination with adequate generation of radicals for subsequent N-deethylation of rhodamine B represent important aspects which corroborate potential application of new composite as efficient photocatalyst.

3.1 Resumo

Neste trabalho foram estudados compósitos a base de polímeros sintetizados por crescimento de polipirrol fractal na presença de dióxido de titânio como potencial agente fotocatalisador. Essas estruturas ramificadas são caracterizadas por alta área superficial e aumento da ação como fotocatalisador na degradação da rodamina B. A absorção de fótons na região visível e a baixa taxa de recombinação elétron-lacuna com adequada geração de radicais para subsequente N-dietilação da rodamina B representam um importante aspecto no qual corrobora a potencial aplicação do novo compósito como eficiente fotocatalisador.

3.2 Introdução

Polímeros condutores(PC) vem atraindo interesse devido a suas propriedades elétricas e óticas superiores, que contribuem para o desenvolvimento de dispositivos promissores como células de combustível microbiais [1-3], supercapacitores [4-6], sensores de pressão [7], biosensores e imunosensores [8, 9], fotocatalisadores [10-12] e atuadores elétricos [13].

A produção de nanocompósitos polímero-óxido metálico incorpora a alta condutividade dos PCs com as propriedades intrínsecas dos semicondutores inorgânicos (alta área superficial, fotoestabilidade e baixa densidade) [10-12, 14].

Nesse caso em particular, a modificação induzida pelo polipirrol na superfície do dióxido de titânio aumenta a ação resultante do compósito como fotocatalisador devido a sinergia entre a banda de absorção do polipirrol em associação com a resposta do semicondutor [11].

Yang e colaboradores [15] reportaram que o adequado acoplamento de Ppy e TiO₂ aumenta a atividade fotocatalítica resultante do material sob excitação na região da luz visível. A disposição do mais baixo orbital molecular não ocupado (LUMO) acima da banda de condução do TiO₂ proporciona a absorção de fótons na região visível seguida pela rápida separação de carga associada com a lenta recombinação [15].

Estruturas poliméricas ramificadas são caracterizadas por alta densidade de cavidades internas e sítios disponíveis para funcionalização [16, 17], uma condição favorável a aplicações como liberação de drogas, marcador de tecidos (devido a permeabilidade através de barreiras biológicas) e aumento da luminescência em lantanídeos [18, 19].

De acordo com Das e colaboradores [17], a produção de polímero condutor altamente ramificado (crescimento fractal de matriz polimérica) depende da combinação de surfactantes, campo elétrico, concentração do monômero e tempo de reação. Usando esses parâmetros, nós introduzimos uma nova produção de fotocatalisadores baseado em nanocompósitos de polipirrol ramificado e TiO₂.

3.3 Experimental

Dodecil sulfato de sódio- SDS (Aldrich®), brometo de cetiltrimetilamonio-CTAB

(Aldrich), rodamina B (Vetec®), dodecilbenzenosulfonato- DBSA (Aldrich®) e dióxido de titânio (anatase, tamanho de partícula de 21 nm, pureza de 99,5% e *bandgap* de 3,2 eV (Aldrich®)) foram usados sem prévio tratamento, enquanto o pirrol (Aldrich®) foi destilado antes do seu uso.

A morfologia dos compósitos foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (Hitachi® TM1000) com uma tensão de 20 kV enquanto que as imagens inseridas com o EDS dos compósitos polipirrol/TiO₂ foram realizadas pelo SEM Vega 3XMH-Tescan®.

A estrutura do compósito foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (método de KBr) usando um espectrômetro IR Prestige-21 da Shimadzu®.

O padrão de difração foi analisado por um DRX Equinox® 1000-Inel e a absorvância por um espectrofotômetro Hach® DR5000. Para a fotoluminescência foi usado um espectrofluorímetro PC1 (ISS®). Todos os experimentos foram feitos à 25° C.

Medidas de área superficial através do método Brunauer-Emmett-Teller (BET) foram realizados por um Micromeritics® ASAP 2420.

Para os resultados de impedância elétrica (*Nyquist plot*), foi usado um potenciostato/galvanostato Metrohm® Autolab AUT302N em conjunto com um suporte de amostra solartron® 129620A, com tensão AC aplicada de 100 mV (sem tensão de polarização), operando na faixa de frequência de 1Hz à 1MHz. Os resultados foram ajustados por um circuito equivalente (circuito modificado de Randles) através da associação de uma resistência ôhmica em série com uma combinação em paralelo de um capacitor e um elemento de Warburg em série com um resistor de transferência de carga (pág. 71).

3.3.1 Síntese das fibras de polipirrol ramificadas

Um total de 64 amostras foram preparadas usando todas as combinações possíveis de baixos (↓) e altos (↑) valores dos parâmetros conforme a seguir: Concentração de DBSA- parâmetro *a* (↓) 0 mM e (↑) 50 mM; nível de tensão aplicada- parâmetro *b*, (↓) 4.5 V e (↑) 9.0 V; tempo de reação- parâmetro *c*, (↓) 30 min e (↑) 60 min; concentração do pirrol- parâmetro *d*. (↓) 50 mM e (↑) 250 mM; concentração de SDS- parâmetro *e*, (↓) 25 mM e (↑) 125 mM e concentração de CTAB- parâmetro *f*, (↓)

12,5 μM e (\uparrow) 300 μM . Essas concentrações foram escolhidas com base em trabalhos anteriores acerca da síntese de polipirrol altamente ramificado [16, 17]. A descrição completa das amostras (correspondente variação dos níveis baixo e alto dos parâmetros (*a, b, c, d, e e f*)) é mostrada na Tabela 3.1. A identificação das amostras é composta pela combinação das seis letras (*a, b, c, d, e e f*). A presença de uma letra específica em uma amostra indica que o parâmetro correspondente assume valor máximo (exemplo, a amostra *ade* foi preparada usando a máxima concentração de DBSA(*a*), pirrol (*d*) e SDS (*e*) e o mínimo para os parâmetros *b, c e f*).

Os surfactantes (nas concentrações descritas pela Tabela 3.1) foram dispersos em 50 mL de água ultrapura e mantidos sob intensa agitação (300 rpm) até a completa solubilização dos reagentes.

Tabela 3.1 Descrição das amostras preparadas com as possíveis combinações de seis parâmetros (*a*- concentração de DBSA, *b*- nível de tensão, *c*- tempo de reação, *d*- concentração de pirrol, *e*- concentração de SDS e *f*- concentração de CTAB).

Nome da amostra							
Nível correspondente (<i>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>
↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↓	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑

Após esta etapa, o pirrol foi introduzido na solução resultante e mantido sob agitação durante mais 2 minutos. Uma alíquota de 17 mL da solução foi introduzida em um reator na qual um catodo circular de alumínio (25 mm de diâmetro) é disposto a 25 mm de um anodo (fio metálico) na interface ar-líquido. Um campo elétrico é

estabelecido entre os eletrodos e a polimerização eletroquímica se dá durante um intervalo fixo de tempo (de acordo com os valores baixo e alto do parâmetro c). O material resultante é lavado com água ultrapura para eliminar o surfactante e após isso é seco à 60° C durante 1h.

3.3.2 Síntese das fibras ramificadas de polipirrol/dióxido de titânio

Os surfactantes foram dispersos em 17 mL de água ultrapura e mantidos sob agitação até a completa solubilização. Nanopartículas de dióxido de titânio (340 μg , correspondente à 0,02 g/L) foram introduzidas na solução resultante, que foi agitada por mais 30 minutos para dispersar completamente as nanopartículas. Em seguida, 310 μL de pirrol foi adicionado na solução resultante e mantido por um período de 2 minutos de agitação. Após essa etapa, a solução foi transferida para o reator e a reação eletroquímica foi realizada durante 1 h com uma tensão DC aplicada de 9 V. O material resultante foi lavado com água para eliminar o surfactante e em seguida foi seco à 60° C durante 1 h. Esses parâmetros específicos foram escolhidos com base na caracterização das amostras de polipirrol ramificado feitas a partir da Tabela 3.1.

3.3.3 Preparação dos discos

A matriz polimérica resultante (50 mg) foi comprimida em uma prensa (20 kN) para a produção de discos com espessura de 300 μm e diâmetro de 13 mm.

3.3.4 Medidas de fotodegradação

Para o teste de fotodegradação, 14 mg do nanocompósito de PPy/TiO₂ resultante foi imerso em 5 mL de solução aquosa de rodamina B (1 μM) sob condição de escuro. A exposição dessa solução resultante a luz branca foi realizada com o uso de uma lâmpada halógena (60 W), aproximadamente à 30 cm da solução para evitar variações na temperatura da amostra, durante o intervalo de tempo padrão de 4 h. Alíquotas de solução (3,5 mL) foram removidas do reator em intervalos fixos de tempo de 30 minutos e analisados através de absorção UV-vis e fluorescência a fim de determinar a cinética de fotodegradação. A comparação com a ação direta das nanopartículas de TiO₂ puro foi realizada em um experimento similar, em que a

concentração correspondente de TiO₂ (0,02 g/L) foi dispersada em solução aquosa do corante (1 μM de Rb).

3.3.5 Determinação do band gap ótico dos compósitos resultantes

O band gap do polipirrol (polipirrol/TiO₂) foi determinado do espectro de absorção e da relação de Tauc (Eq. 3.1) [20, 21]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{\text{gap}})^m \quad 3.1$$

em que α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, e $m = 1/2$ para band gap direto do material. Ghobadi [22] descreve um método direto para ajustar e determinar o band gap usando a relação de Tauc. Após substituições na Eq. 3.1 (descritas na Ref. [22]), nós podemos escrever que

$$\left(\frac{\text{Abs.}}{\lambda}\right)^{1/m} = B\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{\text{gap}}}\right) \quad 3.2$$

onde λ é o comprimento de onda e Abs. o valor correspondente da medida de absorção. λ_{gap} pode ser facilmente obtido a partir da curva $(\text{abs.}/\lambda)^{1/m}$ vs. $1/\lambda$ na condição $(\text{abs.}/\lambda)^{1/m} = 0$. O valor do band gap é obtido da relação $E_{\text{gap}} = 1239,83/\lambda_{\text{gap}}$.

A fim de evitar saturação na medida de absorção, nós preparamos filmes finos de polipirrol e polipirrol/TiO₂ ramificados sob as mesmas condições experimentais que as amostras anteriores. O eletrodo de alumínio foi substituído por uma placa transparente e condutora de vidro (ITO, do inglês *indium tin oxide*) e a deposição foi realizada na superfície do eletrodo durante 10 s.

3.4 Resultados e discussão

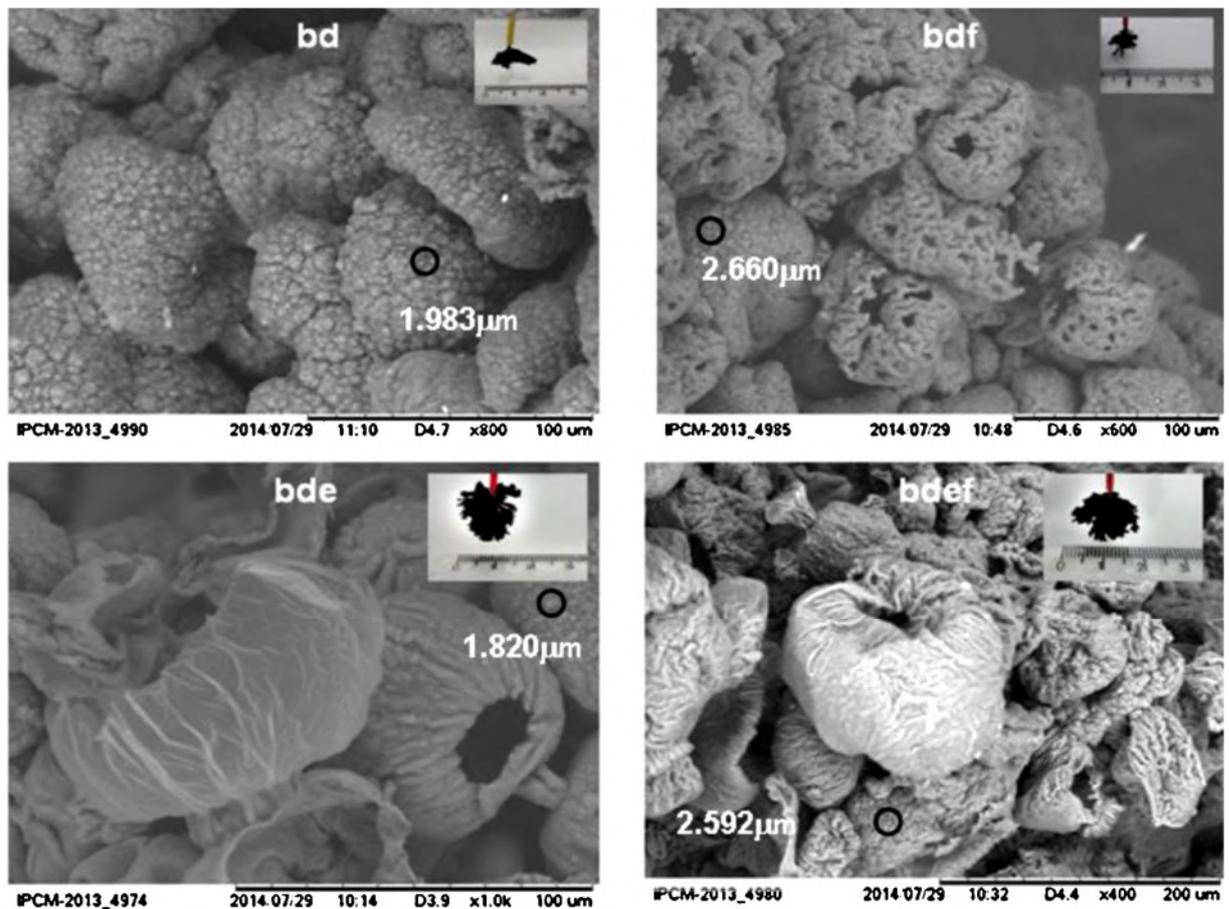
3.4.1 Otimização da matriz polimérica ramificada

A estrutura das amostras sintetizadas e o tamanho médio de grão é mostrado nas imagens de SEM da Figura 3.. A amostra *bd* (baixa concentração dos três

surfactantes, alta tensão e alta concentração de pirrol) é caracterizada pela alta concentração de grãos enquanto a amostra *bdf* (alta concentração de CTAB em relação a amostra *bd*) introduz um razoável grau de porosidade nas estruturas ramificadas de poros abertos com alta área superficial e baixo peso.

A influência do SDS na morfologia das amostras (a partir da comparação das amostras *bd* e *bde*) pode ser caracterizada pelo aumento no grau de suavidade dos grãos. Como esperado, a amostra *bdef* (inclusão mútua de CTAB e SDS) apresenta um grau intermediário de rugosidade em comparação com as amostras *bdf* (máximo grau de rugosidade) e *bde* (mínimo grau de rugosidade).

Figura 3.1 SEM da amostra *bd* (máximo nível de tensão e concentração de pirrol), amostra *bdf* (máximo nível de tensão e concentração de CTAB e pirrol), amostra *bde* (máximo nível de tensão e concentração de pirrol e SDS) e amostra *bdef* (máximo nível de tensão e concentração de pirrol, CTAB e SDS).



○ Tamanho médio do grão

As condições ótimas para a eficiente produção polimérica foram determinadas a partir do cálculo de importância dos parâmetros (PI) a qual considera a média das

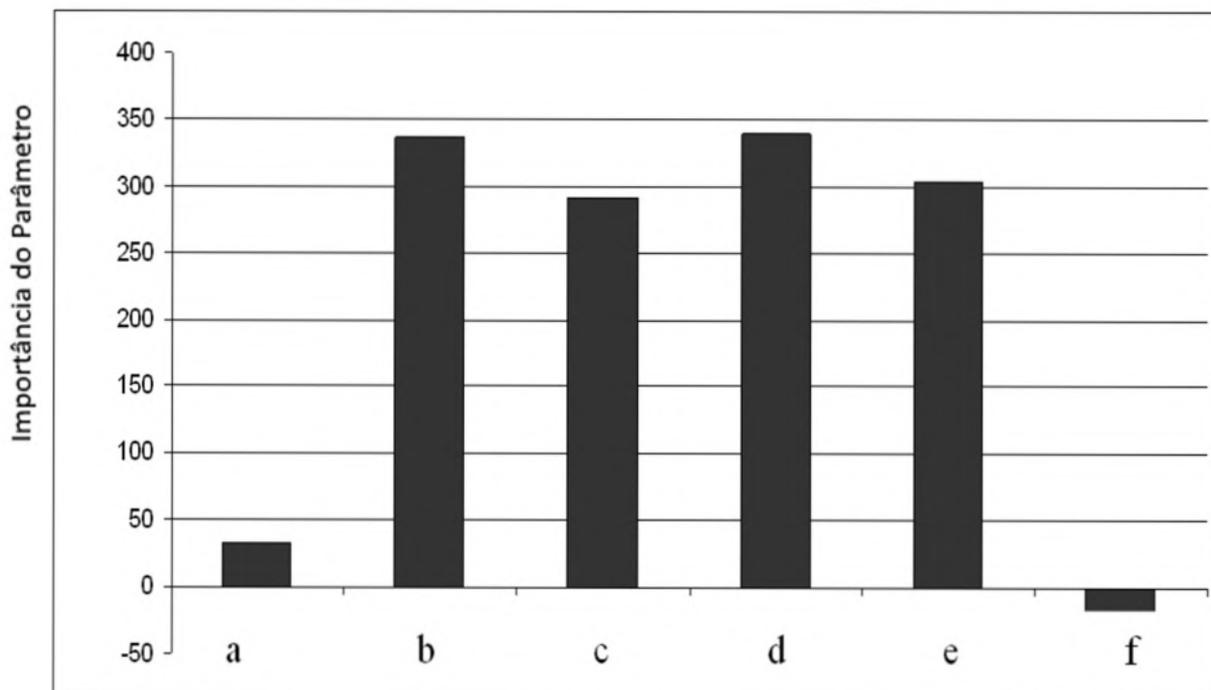
diferenças entre os pesos das amostras preparadas usando o maior e menor valor para cada parâmetro, Eq. 3.3:

$$PI = (\sum y^+ - \sum y^-)/n \quad 3.3$$

Em que y é o parâmetro analisado, (+) é o nível maior desse parâmetro e (-) é o nível menor respectivamente. Como resultado, um positivo valor de PI indica que o máximo no parâmetro específico leva a uma mais efetiva polimerização.

Os resultados da importância dos parâmetros baseados no peso das 64 amostras (como mostra a Figura 3.2) indicam que os parâmetros b, d, e e c contribuem positivamente para a produção as amostras poliméricas. Por outro lado, a e f são parâmetros menos representativos na otimização da produção polimérica. Apesar da baixa importância do parâmetro f , um aspecto interessante a ser mostrado é que a influência negativa do CTAB na síntese do polipirrol é devido à redução do peso, em acordo com as imagens de SEM (alta concentração de poros).

Figura 3.2 Importância dos parâmetros das condições de preparação no grau de polimerização (a- concentração de DBSA, b- nível de tensão, c- tempo de reação, d- concentração de pirrol, e- concentração de SDS e f- concentração de CTAB).



A influência dos surfactantes na estrutura do material resultante foi caracterizada por espectroscopia de FTIR. Para efeito de comparação, nós estudamos a resposta

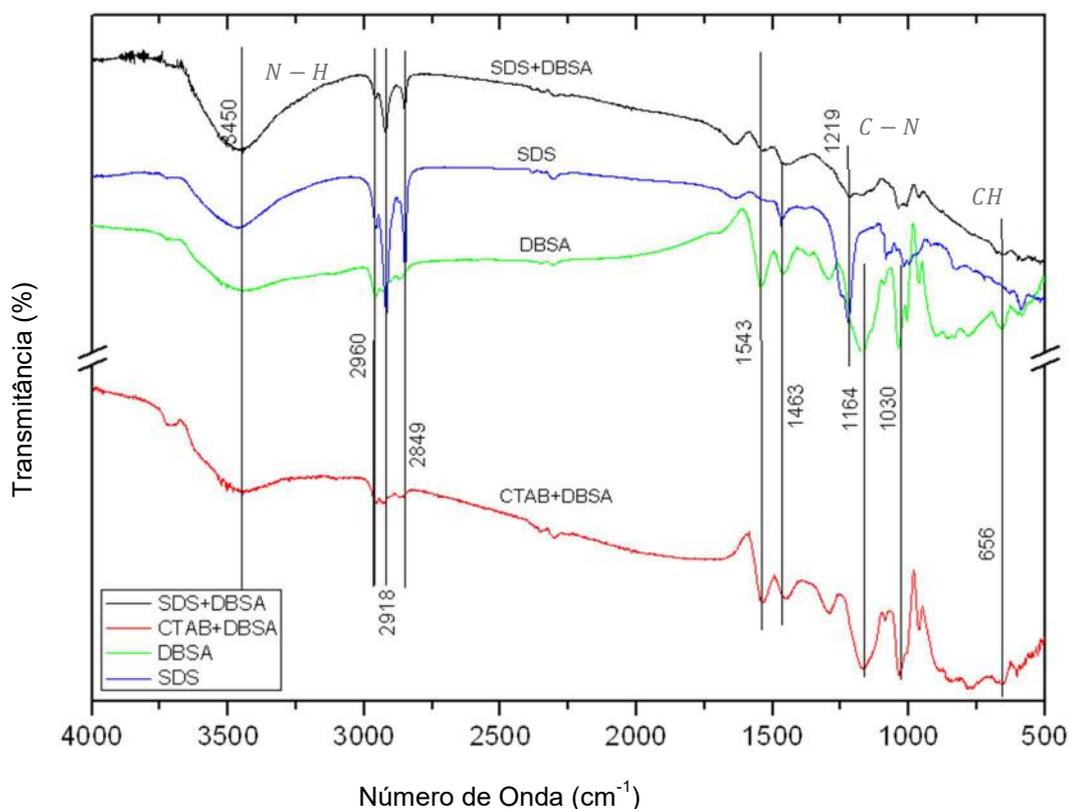
dos surfactantes, isolados e combinados, na polimerização (usando nível alto de concentração de cada um, conforme definido anteriormente).

O espectro de FTIR dos diferentes sistemas (mostrados na Figura 3.3) é descrito por picos característicos do polipirrol, são eles: banda de estiramento do nitrogênio no anel do pirrol (N–H), banda de vibração de estiramento do C=C e C–N e banda de vibração planar do C–H, observados em 3450, 1543, 1463 e 1030 cm^{-1} , respectivamente, indicando que um razoável grau de polimerização é estabelecido em todas as amostras [23-26].

Os picos em 2918 e 2849 cm^{-1} são atribuídos ao modo de vibração de estiramento do metileno na estrutura do PPy, uma vez que o SDS e o DBSA atuam como dopantes da estrutura do PPy [26].

O pico em 656 cm^{-1} caracteriza a típica vibração do DBSA [24] enquanto o forte pico em 1164 cm^{-1} caracteriza o estado dopado do polipirrol [25]. Como podemos ver, estes picos estão claramente identificados nas amostras com a inclusão do DBSA durante a síntese, como resultado do nível de dopagem induzido pelo aditivo.

Figura 3.3 FTIR das amostras PPy+SDS, PPy+DBSA, PPy+CTAB+DBSA e PPy+SDS+DBSA .

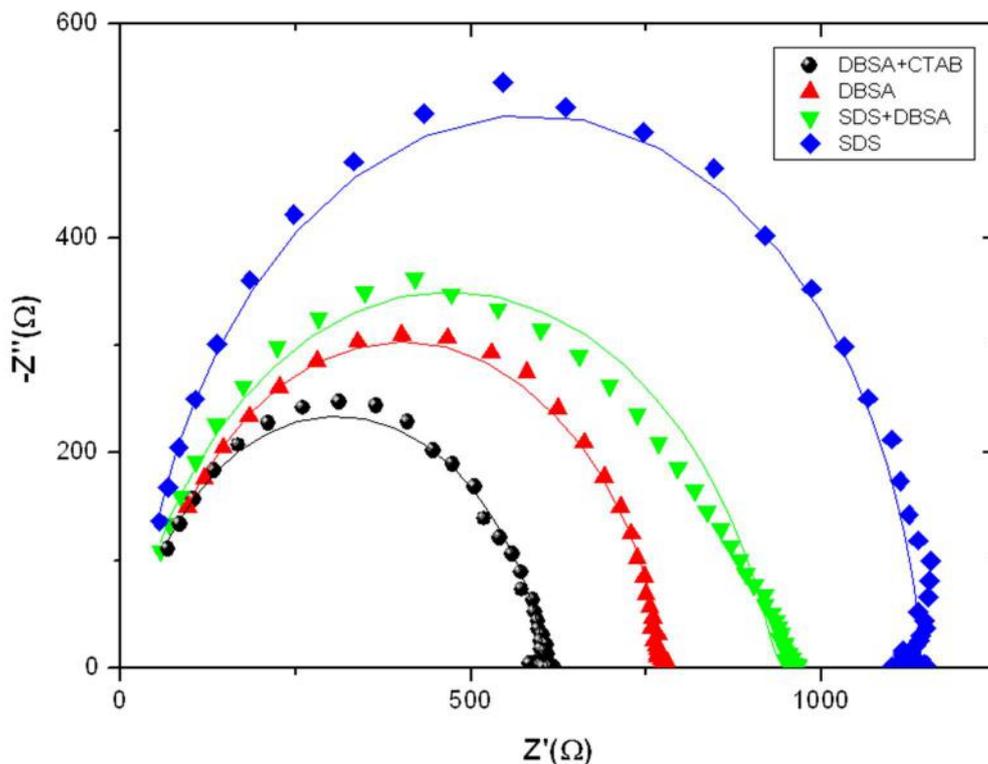


A caracterização elétrica da matriz polimérica resultante (mostrada na curva de Nyquist – Figura 3.4 indica que o DBSA atua como um dopante eficiente, proporcionando redução no nível de impedância, em acordo com os dados obtidos do espectro de FTIR.

O ajuste dos dados experimentais (linhas na Figura 3.4) indica que o maior valor de resistência à transferência de carga é estabelecido na amostra PPy+SDS. A incorporação de DBSA (amostra PPy+DBSA+SDS) proporciona uma redução no diâmetro do semicírculo característico na curva de Nyquist devido ao efeito dopante pela incorporação mútua de surfactantes.

Além disso, a inclusão de CTAB e DBSA (amostra PPy + CTAB + DBSA) resulta em um material com menor resistência a transferência de carga, devido a associação do alto grau de porosidade induzido pelo CTAB e o efeito dopante do DBSA no polipirrol.

Figura 3.4 Diagrama RX dos discos das amostras de PPy+SDS, PPy+DBSA, PPy+CTAB+DBSA e PPy+SDS+DBSA.



3.4.2 Aplicação do polímero otimizado como fotocatalisador

Baseado nos resultados anteriores, o nanocompósito PPy+DBSA+CTAB (amostra *abcdf*) foi considerada a matriz mais adequada para a incorporação do TiO₂ devido à combinação de sua resposta elétrica superior ao seu alto grau de polimerização. A incorporação das nanopartículas do semiconductor durante o crescimento fractal do polímero reduz o band gap do compósito resultante, como mostrado na Figura 3.5. A medida do band gap do PPy puro é da ordem de 1.93 eV e um leve desvio é verificado com o a incorporação progressiva de dióxido de titânio (em 0,02 g/L o band gap é da ordem de 1,91 eV e 1,88 eV com a incorporação de 2g/L de TiO₂). Os valores correspondentes a área superficial por BET e largura média do poro de adsorção são apresentados na Tabela 3.2.

Figura 3.5 Gráfico de $(Abs/\lambda)^2$ vs. $1/\lambda$ para PPy + DBSA + CTAB e PPy+DBSA+CTAB+TiO₂ em diferentes concentrações de semiconductor.

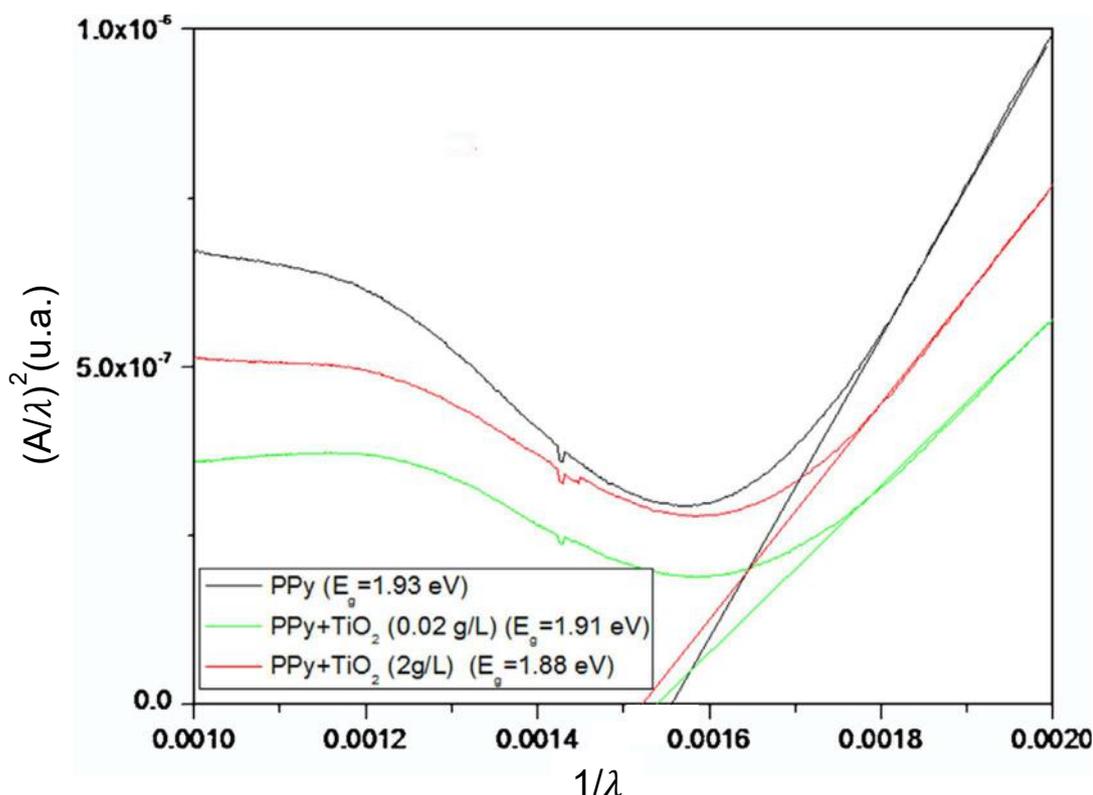


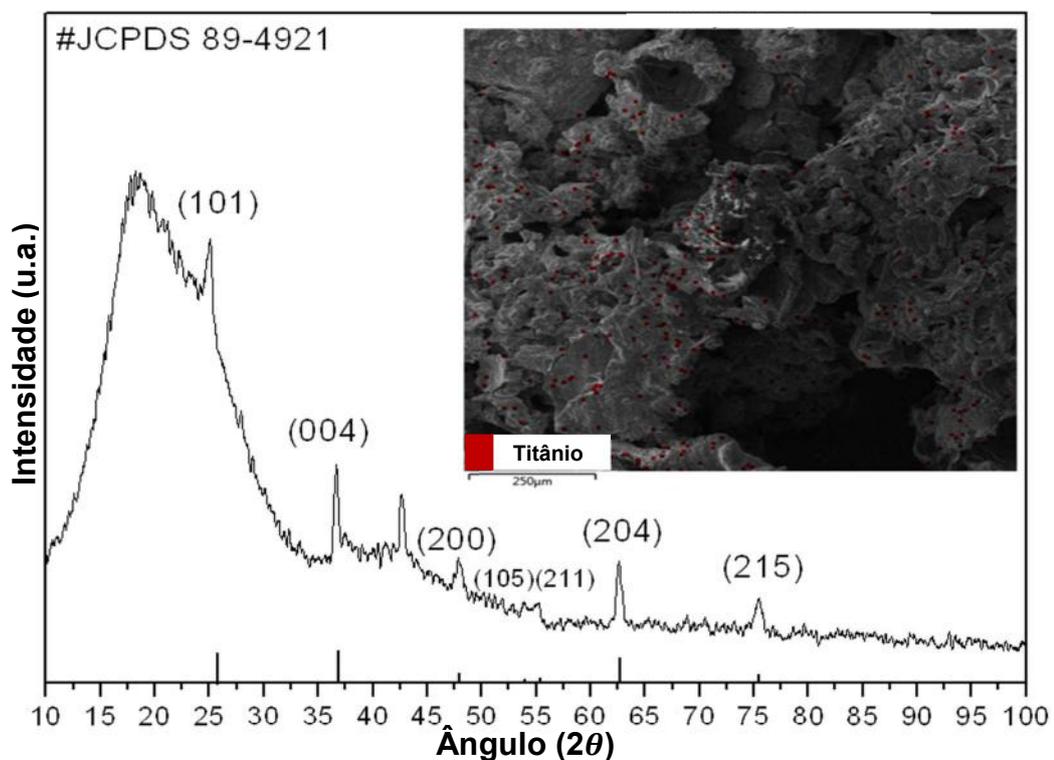
Tabela 3.2 Área superficial dos compósitos

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Largura média do poro (Å)
PPy + DBSA + CTAB	97,38	39,52
PPy + DBSA + CTAB + TiO ₂ (0.02 g/L)	88,73	42,34
PPy + DBSA + CTAB + TiO ₂ (2 g/L)	51,99	42,92

Como podemos ver, o polipirrol ramificado apresenta área superficial superior ($97,38 \text{ m}^2/\text{g}$) em comparação com os valores reportados para o polipirrol sintetizado quimicamente ($24,4 \text{ m}^2/\text{g}$) [6]. A incorporação de nanopartículas de TiO_2 se dá com a introdução das nanopartículas em lacunas da estrutura ramificada. Como resultado, há uma redução na área superficial com o aumento da concentração do semiconductor ($88,73 \text{ m}^2/\text{g}$ para $0,02 \text{ g/L}$ de TiO_2).

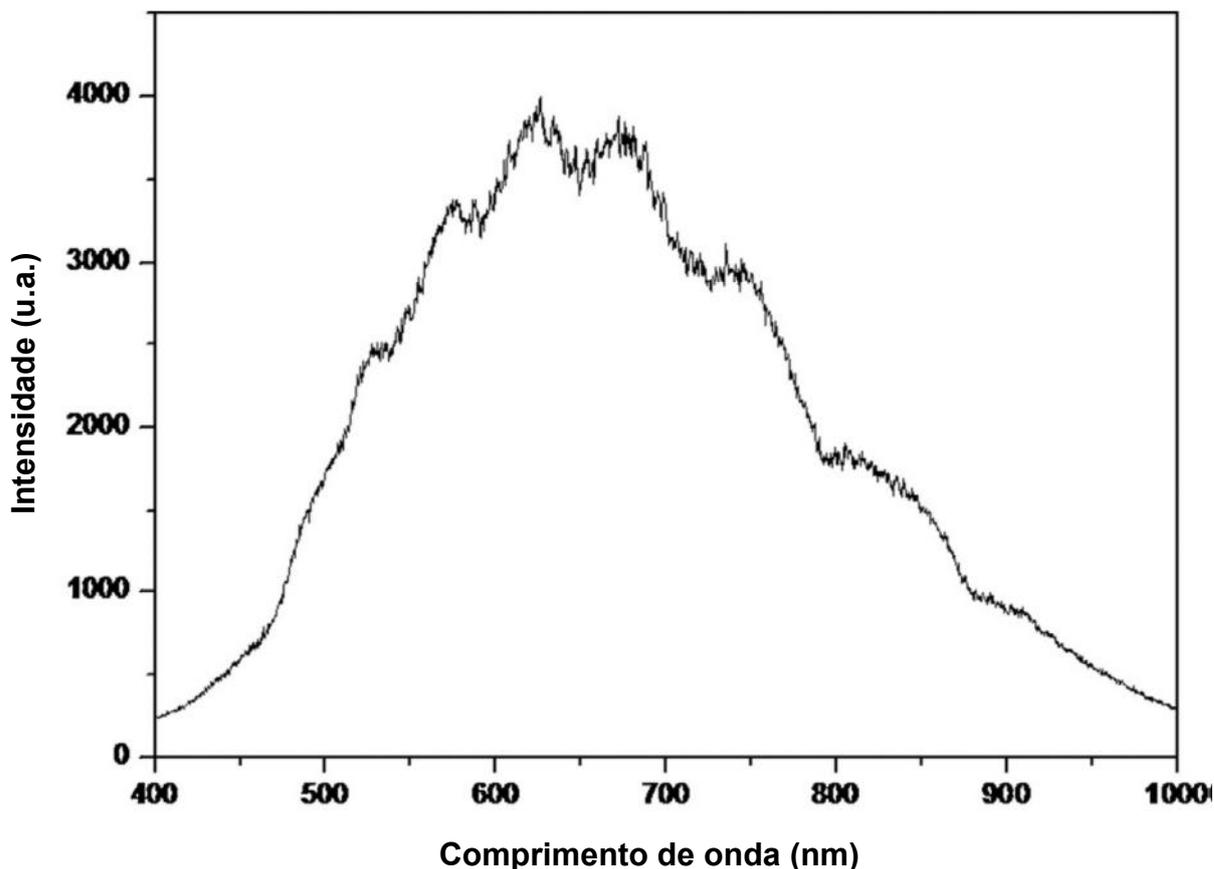
A imagem de SEM do PPy + DBSA + TiO_2 revela a homogênea distribuição do TiO_2 , que pode ser vista através dos pontos vermelhos (representando o elemento titânio) presentes na imagem de EDS inserida no SEM da Figura 3.6. Dados de DRX do material produzido mostram um largo pico em torno de $2\theta=20^\circ$ atribuído ao comportamento amorfo do polipirrol puro [14] e picos agudos identificados de acordo com a carta JCPDS (“*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*”) #89-4921 na qual é especificada a assinatura característica do dióxido de titânio (anatase).

Figura 3.6 Difração de raio-X do compósito (PPy +DBSA + CTAB) + TiO_2 . A inserção mostra uma imagem de EDS sobreposta no SEM do compósito indicando a dispersão homogênea das partículas de dióxido de titânio.



A ação do complexo de PPy + DBSA + CTAB + TiO₂ em solução aquosa com corante orgânico sob contínua excitação com luz branca (espectro de excitação mostrado na Figura 3.7) foi monitorado em intervalos fixos de 30 minutos a partir da absorção e fluorescência do corante em solução.

Figura 3.7 Espectro de excitação usado na fotocatalise obtido a partir da emissão da fonte de luz.



Como podemos ver na Figura 3.8, a contínua iluminação da solução aquosa de rodamina B na presença do compósito polimérico (PPy + DBSA + CTAB + TiO₂) reduz a intensidade de fluorescência (inserção da Figura 3.8) da solução resultante como uma consequência da progressiva degradação do corante, acompanhada pela redução no pico característico do corante.

A medidas de cinética de fotodegradação (como mostra a Figura 3.9) indicam que a eficiência da degradação (após 210 min de reação), medida pela redução da concentração do corante, induzida pelo compósito PPy + DBSA + CTAB + TiO₂ é da ordem de 81.2%. A fotodegradação provida pelo compósito PPy + DBSA + TiO₂ é da ordem de 85%, PPy + SDS reduz a concentração do corante em 66% enquanto que PPy + SDS + DBSA + TiO₂ provê uma redução na concentração do corante na ordem de 67%.

Figura 3.8 Absorção da rodamina B em solução aquosa sob ação do fotocatalisador como uma função do tempo de excitação. Na inserção é mostrada a correspondente dependência da fluorescência do corante como função do tempo de excitação.

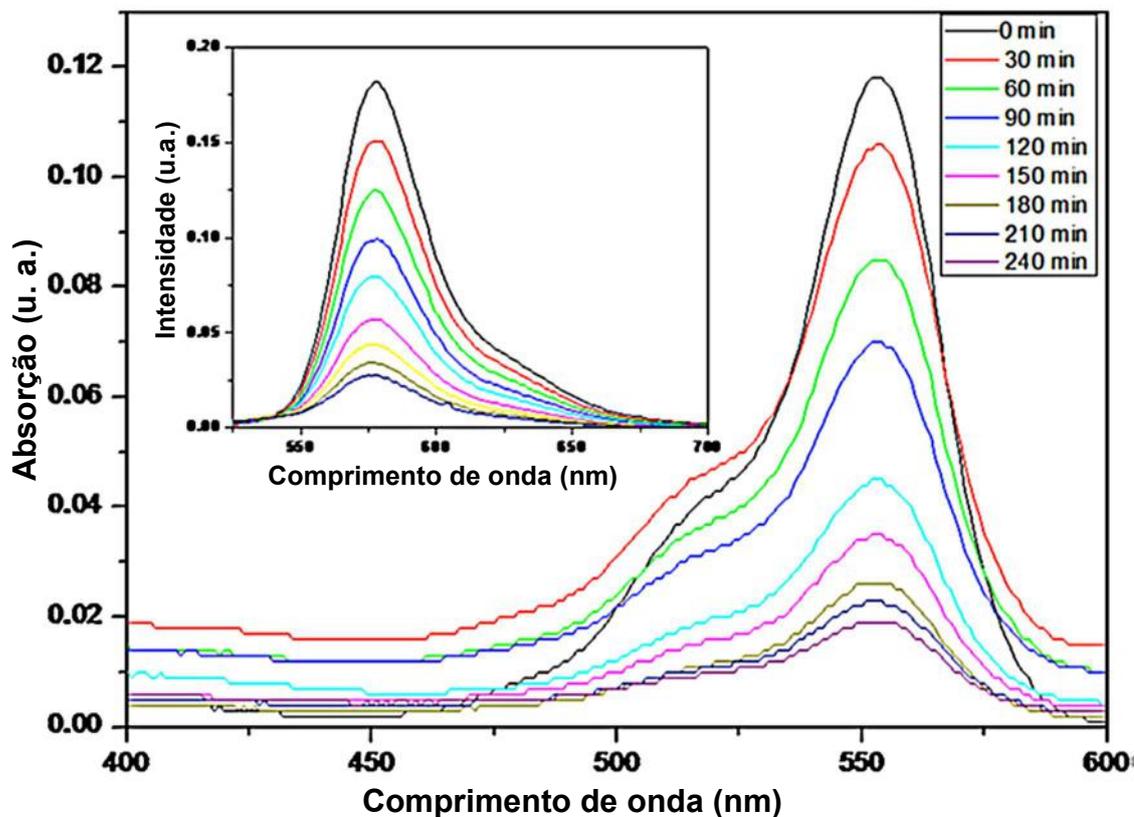
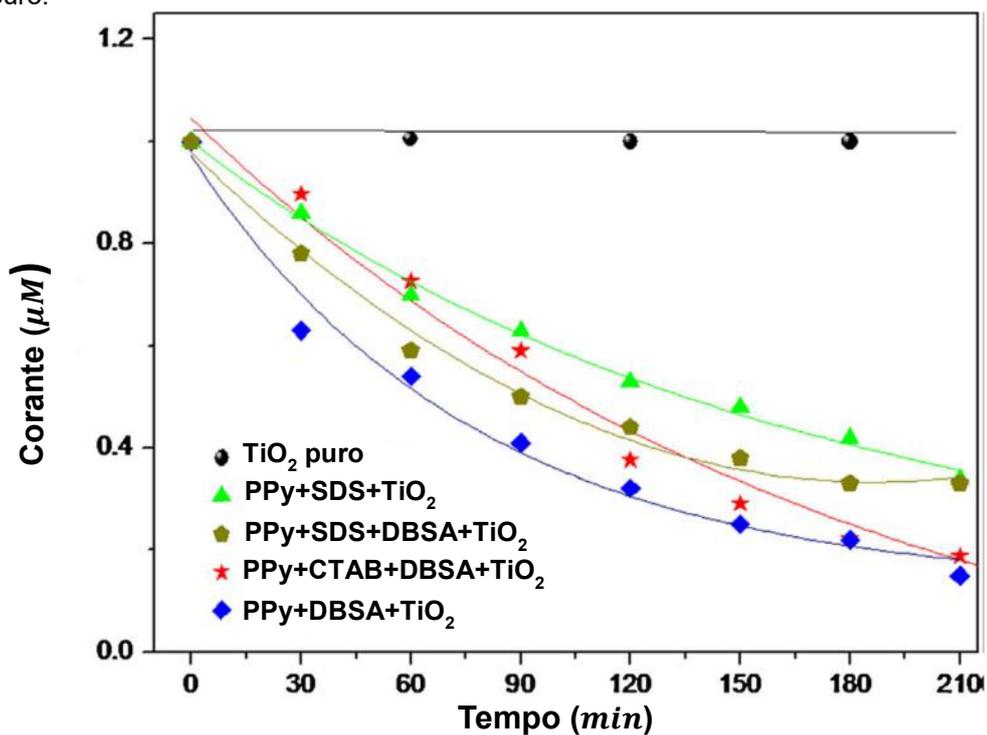


Figura 3.9 Dependência da concentração relativa de corante na presença dos fotocatalisadores (PPy + DBSA + CTAB + TiO₂, PPy + SDS + TiO₂, PPy + SDS + SDS + DBSA + TiO₂ e PPy + DBSA + TiO₂) como uma função do tempo de excitação (luz branca) em comparação com o corante na presença de TiO₂ puro.



Essa cinética de degradação de pode ser descrita pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Este modelo descreve matematicamente a cinética observada para a fotodegradação de compostos orgânicos (como os corantes) em solução aquosa, na qual a taxa de reação aumenta linearmente com a concentração do corante orgânico em baixas concentrações e é independente da concentração em altas concentrações [27]. Esta equação modela o mecanismo de reação no qual dois parâmetros coexistem: um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta. Matematicamente, pode ser escrito como:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad 3.4$$

Em que k é uma constante de proporcionalidade, K é constante de equilíbrio de adsorção, e C é a concentração do corante.

Para concentrações muito baixas, essa equação pode ser simplificada considerando que $KC \ll 1$ e a cinética pode ser considerada uma reação de primeira ordem [28]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = kKC = k_{ap}C \quad 3.5$$

Em que k_{ap} é a constante de pseudo-reação de primeira ordem. Após integração, obtemos:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap}t \Rightarrow C = C_0 e^{-k_{ap}t} \quad 3.6$$

Observe que a Figura 3.9 tem o comportamento descrito pela Eq. 3.6, apresentando um decaimento exponencial.

O resultado da interação direta da rodamina B com TiO_2 (0,02 g/L) sob contínua excitação com luz branca tem degradação desprezível, em uma indicação que compósito polipirrol/ TiO_2 introduz uma importante função na fotodegradação da rodamina B.

Baseado nesses resultados, os mecanismos típicos de fotodegradação podem ser estabelecidos de acordo com o espectro da fonte de iluminação (veja Figura 3.7)

em que a radiação dominante está centrada na região visível (fonte principal de energia) com energia residual na região UV:

-Sob radiação no visível

Rodamina B e polipirrol interagem com a radiação na região do visível e absorvem fótons. As moléculas de rodamina B excitada (Eq. 3.7) doam elétrons para banda de condução do TiO₂ (Eq. 3.8). A interação do TiO₂(e⁻) com moléculas de oxigênio resulta na formação de radicais O₂^{•-} (Eq. 7). Reações subsequentes (Eq. 3.10 a 3.12) resultam na formação do radical OH[•].



A incorporação do polipirrol aumenta a absorção da luz na região visível devido à transferência de elétron do estado fundamental do PPy para o estado excitado e subsequentemente para a banda de condução do TiO₂ [10, 11, 15] (em correspondência com o mecanismo na Eq. 3.8), permitindo a produção de radicais fortes (similarmente às etapas descritas pelas Eqs. 3.9 a 3.12).

-Sob radiação no UV visível

A excitação direta do TiO₂ com iluminação UV resulta em um par de separação elétron-lacuna (Eq. 13). A reação oxidativa com a água gera radicais OH[•] (Eq. 3.14).



A reação da rodamina B com OH^\bullet (geradas a partir da interação de PPy/TiO₂ e rodamina B com luz visível e TiO₂ com iluminação no UV) resulta na N-etilação da rodamina B [29, 30]. A rodamina tem sido considerada como um produto intermediário da N-etilação da rodamina B enquanto os produtos finais estabelecidos na degradação são o dióxido de carbono, água e ácidos minerais. A assinatura típica da rodamina é verificada a partir do desvio para o azul no espectro da rodamina B. Não obstante, como reportado por Wilhelm e Stephan [30], a ausência de desvio no azul é associada com a progressiva diminuição no pico de absorção do corante durante a fotodegradação pode ser usada como um indicador que a completa degradação é realizada sem etapas intermediárias (formação de rodamina).

3.5 Conclusão

A adequada combinação de CTAB e DBSA durante a polimerização eletroquímica do polipirrol fornece um material com propriedades elétricas superiores e alta eficiência de polimerização. Como uma consequência, compósitos altamente ramificados de PPy/TiO₂ (área superficial de 88.73 m²/g) obtido a partir crescimento fractal de polipirrol em solução aquosa com TiO₂ dispersado pode ser considerado como um candidato novo com potencial para desenvolvimento de fotocatalisadores.

Área superficial superior e baixo band gap da matriz polimérica resultante pode ser considerada evidencia da forte adsorção do TiO₂ nos grãos da superfície do polímero, o que contribui com ação do material resultante na direta fotodegradação de 85% de rodamina B.

3.6 Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro das Agências de Apoio Brasileiras FACEPE, FINEP, CNPq, CAPES e FAPESB.

3.7 Referências

- [1] LV, Z.S.et al. Ruthenium oxide-coated carbon felt electrode: A highly active anode for microbial fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 210, p. 26-31, Jul 15 2012. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000305108400005 >.
- [2] LV, Z.S.et al. One-step electrosynthesis of polypyrrole/graphene oxide composites for microbial fuel cell application. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 366-373, Nov 30 2013. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000329531100050 >.
- [3] DUTTA, K. ; KUNDU, P.P. A Review on Aromatic Conducting Polymers- Based Catalyst Supporting Matrices for Application in Microbial Fuel Cells. **Polymer Reviews**, v. 54, n. 3, p. 401-435, Jul 3 2014. ISSN 1558-3724. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000335846400002 >.
- [4] ZHOU, H.H.et al. Facile preparation of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites with large areal capacitance using electrochemical codeposition for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 263, p. 259-267, Oct 1 2014. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000337857500037 >.
- [5] DE OLIVEIRA, A.H.P. ; DE OLIVEIRA, H.P. Carbon nanotube/polypyrrole nanofibers core-shell composites decorated with titanium dioxide nanoparticles for supercapacitor electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 45-49, Dec 5 2014. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000340311800007 >.
- [6] DE OLIVEIRA, H.P.;SYDLIK, S.A. ; SWAGER, T.M. Supercapacitors from Free-Standing Polypyrrole/Graphene Nanocomposites. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 20, p. 10270-10276, May 23 2013. ISSN 1932-7447. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000319649400005 >.
- [7] DELLA PINA, C.et al. Electromechanical properties of polyanilines prepared by two different approaches and their applicability in force measurements. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 201, p. 395-401, Oct 2014. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000338705700054 >.
- [8] MOON, J.M.;KIM, Y.H. ; CHO, Y. A nanowire-based label-free immunosensor: Direct incorporation of a PSA antibody in electropolymerized polypyrrole. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 57, p. 157-161, Jul 15 2014. ISSN 0956-5663. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000334086100025 >.
- [9] YANG, Z.P.et al. Photoelectrochemical bilirubin biosensor based on Fe₃O₄/hydroxyapatite/molecularly imprinted polypyrrole nanoparticles. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 201, p. 167-172, Oct 2014. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000338705700024 >.
- [10] DE OLIVEIRA, A.H.P. ; DE OLIVEIRA, H.P. Optimization of photocatalytic activity of PPy/TiO₂ nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 70, n. 2, p. 579-591, Feb 2013. ISSN 0170-0839. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000314721200015 >.

- [11] TAN, Y. et al. Novel synthesis of rutile titanium dioxide-polypyrrole nano composites and their application in hydrogen generation. **Synthetic Metals**, v. 189, p. 77-85, Mar 2014. ISSN 0379-6779. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000333787800013 >.
- [12] KANDIEL, T.A.; DILLERT, R. ; BAHNEMANN, D.W. Enhanced photocatalytic production of molecular hydrogen on TiO₂ modified with Pt-polypyrrole nanocomposites. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 8, n. 5, p. 683-690, 2009. ISSN 1474-905x. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000265890300017 >.
- [13] DRUITT, C.M. ; ALICI, G. Intelligent Control of Electroactive Polymer Actuators Based on Fuzzy and Neurofuzzy Methodologies. **Ieee-Asme Transactions on Mechatronics**, v. 19, n. 6, p. 1951-1962, Dec 2014. ISSN 1083-4435. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000338108300022 >.
- [14] 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**, v. 123, n. 4, p. 1922-1927, Feb 15 2012. ISSN 0021-8995. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000297932300002 >.
- [15] YANG, Y.C. et al. Polypyrrole-Decorated Ag-TiO₂ Nanofibers Exhibiting Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Illumination. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 13, p. 6201-6207, Jul 15 2013. ISSN 1944-8244. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000321810000043 >.
- [16] DAS, I. et al. Electropolymerization of pyrrole: Dendrimers, nano-sized patterns and oscillations in potential in presence of aromatic and aliphatic surfactants. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 670, p. 1-10, Apr 1 2012. ISSN 1572-6657. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000303966700001 >.
- [17] DAS, I. et al. Growth Patterns of Dendrimers and Electric Potential Oscillations during Electropolymerization of Pyrrole using Mono- and Mixed Surfactants. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 40, p. 12888-12896, Oct 14 2010. ISSN 1520-6106. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000282546200016 >.
- [18] MALIK, N. et al. Dendrimers: Relationship between structure and biocompatibility in vitro, and preliminary studies on the biodistribution of I-125-labelled polyamidoamine dendrimers in vivo (vol 65, pg 133, 2000). **Journal of Controlled Release**, v. 68, n. 2, p. 299-302, Aug 10 2000. ISSN 0168-3659. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000088831900016 >.
- [19] LEE, C.C. et al. Designing dendrimers for biological applications. **Nature Biotechnology**, v. 23, n. 12, p. 1517-1526, Dec 2005. ISSN 1087-0156. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000233866300028 >.
- [20] SIROHI, S. ; SHARMA, T.P. Bandgaps of cadmium telluride sintered film. **Optical Materials**, v. 13, n. 2, p. 267-269, Nov 1999. ISSN 0925-3467. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000084020200010 >.
- [21] SHAKTAWAT, V. et al. Electrical conductivity and optical band gap studies of polypyrrole doped with different acids. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 9, n. 7, p. 2130-2132, Jul 2007. ISSN 1454-4164. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000248583100035 >.

- [22] GHOBADI, N. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p. 1-4, 2013. ISSN 2228-5326. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1186/2228-5326-3-2> >.
- [23] HAZARIKA, J. ; KUMAR, A. Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (SDS) micellar solutions. **Synthetic Metals**, v. 175, p. 155-162, Jul 1 2013. ISSN 0379-6779. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000321480100025 >.
- [24] HAN, D.X.et al. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 259, n. 1-3, p. 179-187, May 31 2005. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000229556100024 >.
- [25] UPADHYAY, J. ; KUMAR, A. Structural, thermal and dielectric studies of polypyrrole nanotubes synthesized by reactive self degrade template method. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 178, n. 15, p. 982-989, Sep 1 2013. ISSN 0921-5107. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000322934500008 >.
- [26] 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**, v. 104, n. 3, p. 1987-1996, May 5 2007. ISSN 0021-8995. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000245141300080 >.
- [27] ALMQUIST, C.B. ; BISWAS, P. A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 11, p. 3421-3430, 2001. ISSN 0009-2509.
- [28] BRITES, F.;SANTANA, V. ; FERNANDES-MACHADO, N. Effect of support on the photocatalytic degradation of textile effluents using Nb₂O₅ and ZnO: Photocatalytic degradation of textile dye. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 1-4, p. 264-269, 2011. ISSN 1022-5528.
- [29] MA, Y. ; YAO, J.N. Photodegradation of rhodamine B catalyzed by TiO₂ thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 116, n. 2, p. 167-170, Jul 15 1998. ISSN 1010-6030. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000075345900012 >.
- [30] WILHELM, P. ; STEPHAN, D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 185, n. 1, p. 19-25, Jan 1 2007. ISSN 1010-6030. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000242913200003 >.

Atividade Fotocatalítica de Compósitos de ZnO diante de Rodamina B e Rodamina 6G

Artigo publicado na revista *Fibers and Polymers*.

Keyte Nayara da S. Nascimento, Mário César A. de Oliveira, Patricia S. Oliveira, Ercleiton R. Macedo, and Helinando P. de Oliveira*

Laboratório de Espectroscopia de Impedância em Materiais Orgânicos, Instituto de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro 48902-300, Brasil

Contato do autor. Tel.: +55 87 21016795; fax: +55 87 21016795.

E-mail: helinando.oliveira@univasf.edu.br (H.P. de Oliveira).

<http://dx.doi.org/10.1007/s12221-015-5456-x> Todos os direitos reservados

Fibers and Polymers 2015, Vol.16, No.10, 2177-2183
DOI 10.1007/s12221-015-5456-x

ISSN 1229-9197 (print version)
ISSN 1875-0052 (electronic version)

Photocatalytic Activity of ZnO Composites Against Rhodamine B and Rhodamine 6G

Keyte Nayara da S. Nascimento, Mário César A. de Oliveira, Patricia S. Oliveira, Ercleiton R. Macedo, and Helinando P. de Oliveira*

Laboratory of Impedance Spectroscopy and Organic Materials, Institute of Materials Science, Federal University of Sao Francisco Valley, Juazeiro 48902-300, Brazil

(Received June 17, 2015; Revised August 28, 2015; Accepted September 3, 2015)

Abstract

The development of nanostructures based on interaction of organic matrix and metal oxide particles (such as polypyrrole/zinc oxide composites) introduces interesting advantages due to synergistic/complementary photocatalytic activity of resulting material. Particularly, the available high surface area of resulting composite contributes with minimal aggregation of metal oxide nanoparticles and reduces the electron/hole pair recombination rate (if applied as a photocatalyst). Results indicate that superior performance is detected for composite of polypyrrole/zinc oxide applied in the photodegradation of rhodamine B and rhodamine 6G in comparison with degradation established by colloidal photocatalyst (surfactant/zinc oxide/dye). Progressive cleavage of organic dye molecule takes place in substitution to typical Ndeethylation process.

4.1 Resumo

O desenvolvimento de nanoestruturas baseadas na interação de matrizes orgânicas e partículas de óxidos metálicos (tais como compósito polipirrol/óxido de zinco) apresentam interessantes vantagens devido a atividade fotocatalítica sinérgica/complementar do material resultante. Em particular, a alta área superficial do compósito resultante contribui com a mínima agregação das nanopartículas de óxido metálico e reduz a taxa de recombinação de pares elétrons/lacunas (quando aplicado como um fotocatalisador). Resultados indicam que uma melhor atuação é vista para o compósito polipirrol/óxido de zinco aplicado na fotodegradação de rodamina B e rodamina 6G em comparação com a degradação realizada por colóides fotocatalisadores (surfactante/óxido de zinco/corante). A quebra progressiva da molécula orgânica do corante acontece no lugar do processo comum de N-dietilação.

4.2 Introdução

O forte desenvolvimento da indústria tem sido acompanhado por problemas ambientais como a poluição do ar e da água. Como consequência, o tratamento das águas residuais representa um pré-requisito para prevenção de efeitos nocivos.

A separação típica de poluentes da água é feita por técnicas convencionais tais como precipitação, coagulação, eletrocoagulação e adsorção. Neste caminho, semicondutores convencionais como o ZnO fornecem uma efetiva e em larga escala degradação devido a suas reações oxidativas características [1].

Os mecanismos básicos da degradação por fotocatalise são baseados na interação do semicondutor com a luz: fótons com energia igual ou superior do que o band gap do semicondutor são absorvidos e estimulam elétrons da banda de valência para banda de condução [2]. Como resultado, a população de elétrons foto gerados é estabelecida na banda de condução e um número correspondente de lacunas na banda de valência. Duas etapas diferentes seguem este processo: a recombinação de elétrons/lacunas e a geração de radicais. A recombinação contribui com a fotoluminescência resultante do material enquanto a migração das espécies foto geradas em direção à superfície do semicondutor provoca o aprisionamento de elétrons (pelo oxigênio) e lacunas (pelas hidroxilas na superfície), que resulta na geração do forte radical $\bullet\text{OH}$ aplicado na degradação de poluentes orgânicos [1].

A fotoluminescência compete com a atividade fotocatalítica devido a influência negativa da recombinação elétron-lacuna na taxa de geração do radical. A fim de contornar esta limitação, o desenvolvimento de nanoestruturas de semicondutores tem atraído atenção na literatura devido a superior razão superfície/volume [3, 4]. Entretanto, semicondutores tendem a se agregar durante a fotocatalise. A imobilização de nanopartículas representa um procedimento interessante a fim de evitar agregação, na qual afeta a taxa de recombinação elétron-lacuna [5].

Óxido de zinco e dióxido de titânio representam dois potenciais candidatos para aplicação como fotocatalisadores ativos [6, 7], devido a suas elevadas fotosensibilidade, baixa toxicidade e alta estabilidade. Entretanto, o alto band gap (3,37 eV do ZnO e 3,2 eV do TiO_2) representa uma limitação para uso como fotocatalisador, devido à restrição da faixa de ultravioleta da energia solar (radiação UV é cerca de 4% do espectro solar). Como uma consequência, estas partículas são praticamente transparentes à luz visível (a absorção dos fótons é limitada à região UV

da luz solar).

O desenvolvimento de fotocatalisadores de ZnO e TiO₂ ativados por luz visível requerem diferentes estratégias para a modificação da superfície do semicondutor tal como a criação de superfícies polares e dopando com nanopartículas metálicas e carbonos alótropos [8].

Recentes trabalhos desenvolvidos em nosso grupo apresentam um novo nanofotocatalisador ambiental (premicelas de dodecil sulfato de sódio e semicondutor) aplicado como um dispositivo coloidal para fotocatalise [9, 10]. Fotocatalisador coloidal fornece a modificação superficial e posterior aumento na atividade fotocatalítica do dióxido de titânio devido a absorção dos fótons nas regiões visível e UV. Como resultado, a excitação com espectro de luz visível provê forte desvio para o azul no pico característico da rodamina B durante os minutos iniciais de excitação (sequência de processo de di-etilação estabelecido durante 10 min). Uma típica desvantagem do processo fotocatalítico devido à fotocatalise coloidal tem sido associada à separação dos reagentes residuais da água.

Por outro lado, a associação de material inorgânico/orgânico provê sinergia adequada ou comportamento de complementaridade dos componentes resultando em um aumento das propriedades físicas [11]. O polipirrol representa um forte candidato para aplicações como suporte polimérico devido a sua resposta elétrica superior, alta estabilidade ambiental (térmica e atmosférica) e fácil síntese [11-14], fornecendo diferentes aplicações tais como produção de eletrodos, supercapacitores, biosensores e assim por diante [13, 15-17].

O uso de compósitos poliméricos como fotocatalisadores introduzem uma alternativa para minimização na dispersão de resíduos nas águas residuais tratadas associada com vantagens adicionais como a alta área superficial e os sítios disponíveis para incorporação do semicondutor. A associação de dióxido de titânio e polipirrol para degradação de rodamina B em solução aquosa tem sido reportada em outros trabalhos anteriores [18-21].

A interação do polipirrol e das nanopartículas do semicondutor são responsáveis pela redução do pseudoband gap do compósito resultante, permitindo a absorção de fótons na região do visível. Isso é consequência do acoplamento energético realizado pelo mais baixo orbital molécula não ocupado (LUMO do inglês lowest unoccupied molécula orbital) do polipirrol para a banda de condução do TiO₂. A disposição das bandas contribui com a subsequente melhor na absorção de fótons na região visível

[22]. Em particular, a interação entre o polipirrol e o óxido de zinco tem sido explorada em diferentes aplicações, como a produção de revestimento para minimizar os efeitos corrosivos [13]. Se aplicado como um fotocatalisador, um pré-requisito para a transferência adequada de carga é o alto grau de absorção de moléculas orgânicas na superfície das nanopartículas do semiconductor o que afeta a transferência de lacunas após a separação elétron-lacuna devido a irradiação de luz.

Neste trabalho, nós comparamos a atividade do fotocatalisador coloidal e do polipirrol ramificado carregado com nanopartículas de óxido de zinco na degradação fotocatalítica de rodamina B e rodamina 6G. A absorção e fluorescência dos resíduos foram tomadas como função do tempo de irradiação de luz, permitindo a determinação da cinética de fotodegradação.

4.3 Experimental

4.3.1 Materiais

Rodamina B, rodamina 6G, dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB), dodecilbenzenosulfonato (DBSA) e óxido de zinco foram adquiridos da Aldrich® e usados sem tratamento prévio. Pirrol (Aldrich®) foi destilado antes do uso.

4.3.2 Síntese

Os compósitos à base de matriz polimérica ramificada decorada com nanopartículas de óxido de zinco foram sintetizados a partir de um procedimento típico de polimerização eletroquímica realizado na interface ar/água da solução em um reator (béquer contendo um catodo circular de alumínio de 25 mm em paralelo com um fio metálico na interface ar/água). A solução para polimerização é preparada partir da inclusão de 300 mM de CTAB e 50 mM de DBSA na qual é agitada até a completa solubilização em 17 ml de água ultrapura seguida pela dispersão de 0,02 g/l de óxido de zinco. 250 mM de pirrol é adicionado à solução e uma tensão externa de 9 V é aplicada entre os eletrodos permitindo a síntese eletroquímica do polipirrol em um intervalo fixo de 1h, esses parâmetros foram escolhidos com base em resultados anteriores do grupo [18]. O material resultante é lavado com água ultrapura para eliminar o surfactante.

O colóide fotocatalítico foi preparado de acordo com o procedimento reportado

nas Refs. [9, 10] na qual o semicondutor (ZnO em pó (0,02 g/L)) e 5 mM de dodecil sulfato de sódio são dispersos em água ultrapura na presença de 1 mM do corante sob análise.

4.3.3 Fotodegradação

Compósito fotocatalisador de polipirrol-ZnO - Tipo 1

A montagem experimental aplicada no estudo de fotodegradação [10, 18] é composta por um reator (béquer de 50 mL) contendo 5 mL de solução aquosa com uma concentração padrão de corante (1 mM) seguida pela introdução de 14 mg do compósito. A excitação fornecida pela lâmpada halógena (espectro descrito na Ref. [10]) é feito com a fonte disposta 30 cm da solução a fim de proporcionar invariância na temperatura da solução durante o experimento.

Fotocatalisador coloidal Tipo - 2

Solução aquosa contendo 1 mM de corante em questão com 0,02 g/L de óxido de zinco e 5 mM de dodecil sulfato de sódio e mantida sob intensa agitação até completa dispersão dos componentes. Após o completo equilíbrio da adsorção/dessorção do corante na superfície do semicondutor, contínua irradiação de luz é mantida usando a configuração experimental, como reportado anteriormente.

4.3.4 Caracterização

As medidas de absorção foram realizadas por um espectrofotômetro Hach DR5000, fotoemissão foi feita em um espectrofluorímetro ISS®-PC1. A estrutura do material resultante foi analisada a partir de um espectro de FTIR usando um espectrômetro com transformada de Fourier IR Prestige-21 da Shimadzu®. O padrão de raios X foi feito usando um difratômetro de raios X Equinox® 1000 enquanto imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas usando um Tescan® VEGA 3 SEM com tensão de aceleração de 20 kV. O potencial Zeta das soluções foi determinado usando um Zetasizer Nano ZS90 Malvern®.

4.4 Resultados e discussões

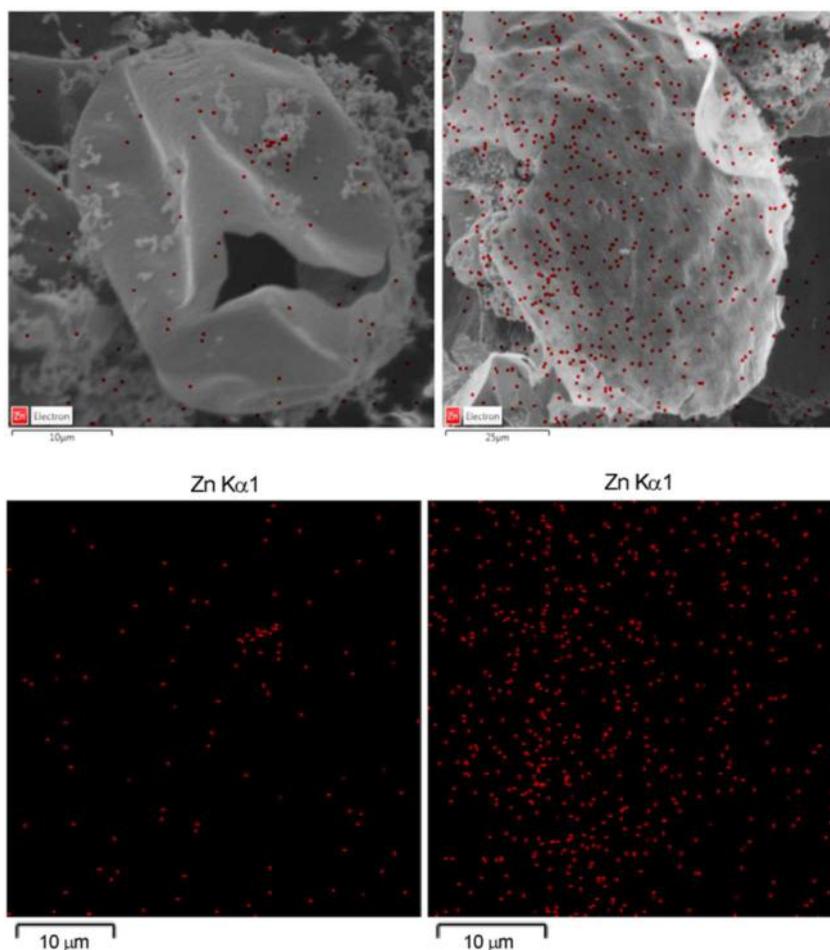
A dispersão de nanopartículas de ZnO em água é caracterizada por baixa estabilidade (Potencial zeta de (-23 ± 7) mV) que resulta em uma progressiva precipitação de partículas em função do tempo. Por outro lado, a solução aquosa de

CTAB + DBSA tem um potencial zeta de (-105 ± 13) mV. A dispersão resultante de partículas de ZnO em solução aquosa de CTAB + DBSA retorna um valor intermediário de potencial zeta (-104 ± 14) mV. Este valor confirma que um grau razoável de estabilidade é alcançado pela dispersão de nanopartículas de semicondutor em solução coloidal, o que contribui com a adequada condição para incorporação do semicondutor durante a polimerização eletroquímica do pirrol. Devido ao comportamento catiônico do polipirrol, a interação eletrostática entre as cadeias poliméricas e as nanopartículas do semicondutor pode ser considerada como uma fonte primária de interação para incorporação do semicondutor.

4.4.1 Caracterização Estrutural

A síntese eletroquímica de polipirrol ramificado decorado com óxido de zinco resulta em um material com alta área superficial, formadas por grãos microscópicos com a dispersão de partículas de óxido de zinco, como mostrado nas imagens da Figura 4.. Os dados de EDS confirmam a dispersão de zinco ao longo dos grãos, como esperado.

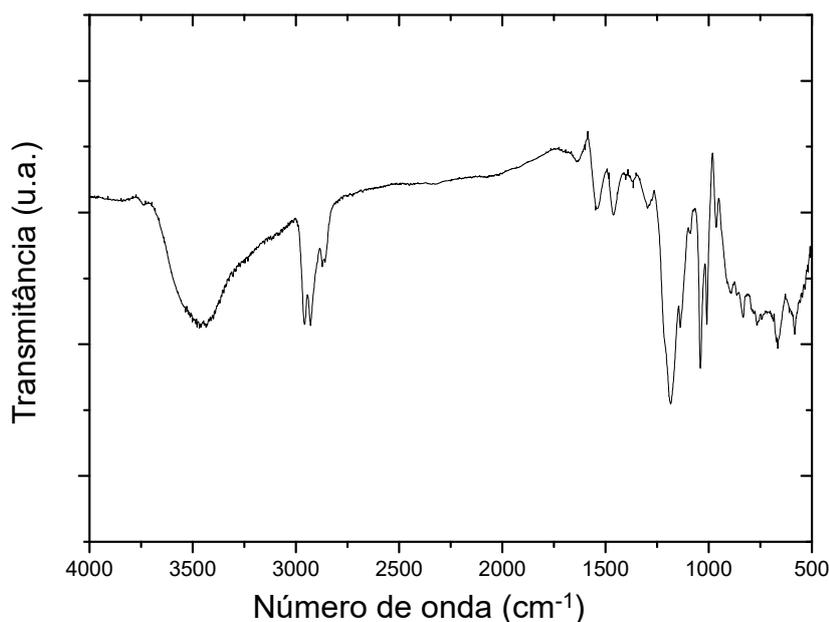
Figura 4.1 SEM do compósito resultante de polipirrol ramificado/ZnO e EDS correspondente indicando a incorporação de zinco na matriz.



Dois tipos diferentes de estruturas podem ser visualizados a partir das imagens: a morfologia típica do polipirrol ramificado sintetizado eletroquimicamente e pequenos agregados de cadeia polimérica em torno das estruturas microscópicas. Os dados de EDX sobrepostos confirmam que em ambas as situações um grau razoável de homogeneidade de nanopartículas de ZnO sobre as estruturas poliméricas é alcançado.

O FTIR das amostras resultantes (mostrado na Figura 4.2) confirma a presença de pirrol devido os picos em 1547 cm^{-1} relativo a vibração de alongamento da ligação C=C, 1460 cm^{-1} atribuído à vibração de alongamento da ligação C–N e 1039 cm^{-1} relativo à banda de vibração no plano da ligação C–H [23-26]. O pico em 3460 cm^{-1} é devido às espécies O–H no pó resultante. O pico em 766 cm^{-1} tem sido atribuído aos modos de alongamento do ZnO [27].

Figura 4.2 FTIR dos compósitos (PPy ramificado/ZnO).

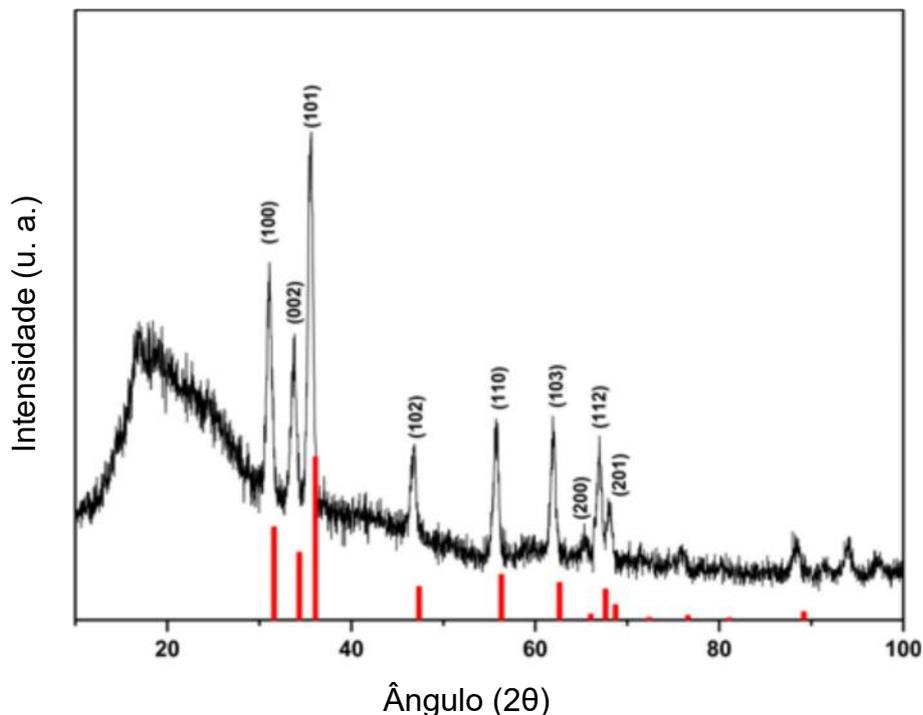


Os dados de DRX das amostras resultantes (PPy ramificado/ZnO) é caracterizado por uma composição da resposta de ambos os materiais, como mostrado na Figura 4.3. Um largo pico em torno de $2\theta=20^\circ$ é atribuído à característica amorfa do polipirrol puro [28] em associação com picos estreitos correspondentes à estrutura cristalina do ZnO, descrita pela carta No. 89-1397 do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

As técnicas de caracterização corroboram a hipótese de que o óxido de zinco é convenientemente incorporado na matriz polimérica. Baseado nesta informação, nós

exploramos a influência da luz na atividade fotocatalítica do material resultante (dispositivos tipo I e tipo II).

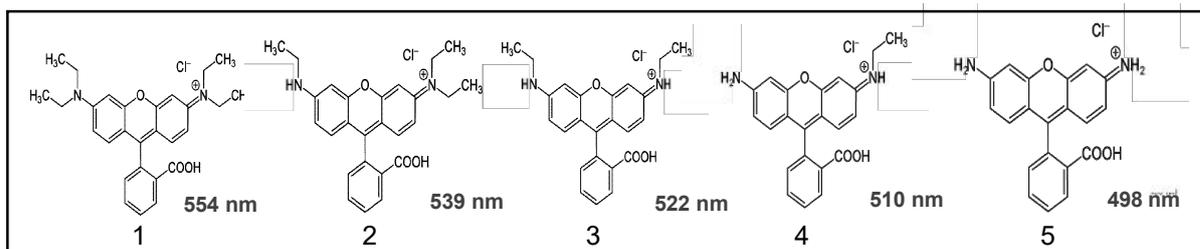
Figura 4.3 Difração de raio-X dos compósitos (PPy ramificado + ZnO).



4.4.2 Estudo da fotodegradação

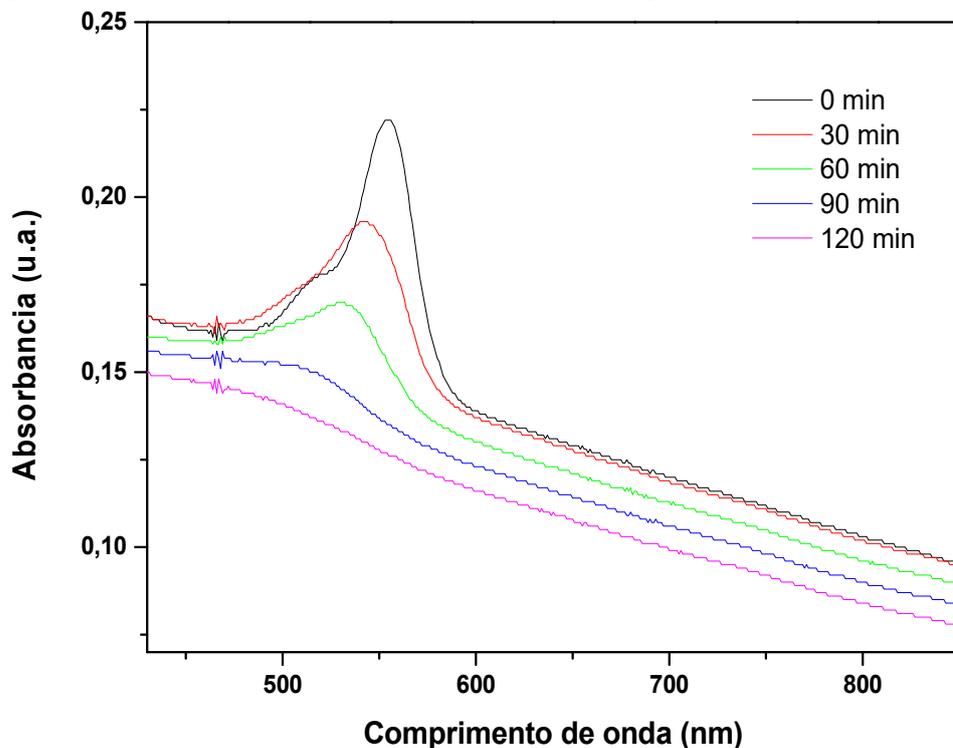
Normalmente a degradação da rodamina B é feita por dois diferentes caminhos: clivagem cromóforo conjugado inteiro e N-dietilação[29]. A clivagem é associada com invariância na posição do pico principal de absorção seguida pelo decréscimo progressivo na intensidade. A N-dietilação da rodamina B é caracterizada por sucessivas etapas de desvio para o azul no pico de absorção do corante fotodegradado, na qual cinco diferentes níveis são associados com diferentes estágios de fotodegradação [29]. O pico característico da rodamina B em 554 nm é progressivamente desviado pra 539 nm (N,N,N'- Trietilrodamina), 522 nm (N,N'- Dietilrodamina), 510 nm (N, Etilrodamina) e 498 nm (Rodamina) (Figura 4.4).

Figura 4.4 Desvio no comprimento de onda relacionado com as configurações 1, 2, 3, 4 e 5 das moléculas de rodamina B degradadas.



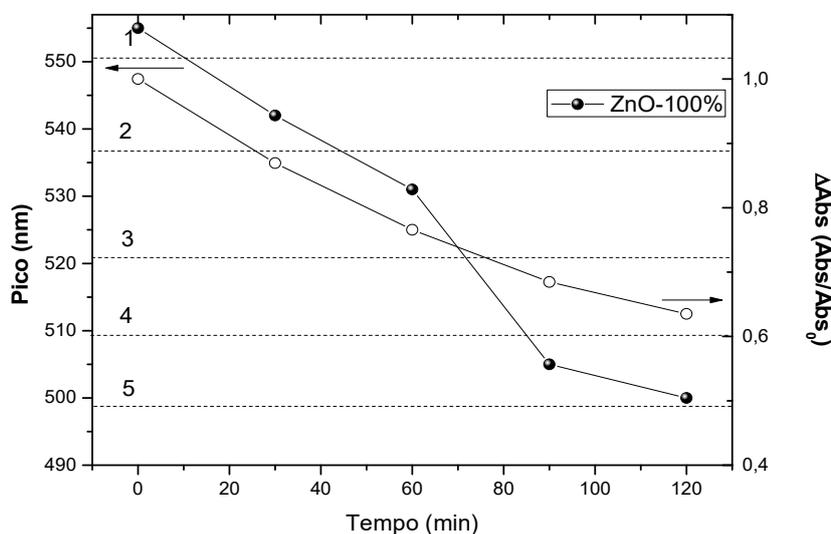
De acordo com os resultados mostrados nas Figura 4.5, sob ação do fotocatalisador coloidal (premicelas de SDS na presença de nanopartículas de ZnO e corante) e contínua irradiação de luz, o processo completo de N-dietilação da rodamina B é realizado após 120 min.

Figura 4.5 Espectro de absorção da rodamina B em função do tempo.



Para melhor visualização do efeito de fotodegradação e N-dietilação, a Figura 4.6 mostra a absorção máxima relativa (lado direito) e a variação do comprimento de onda do pico dessa absorção (lado esquerdo) em função do tempo, obtidos a partir da Figura 4.5.

Figura 4.6 ΔAbs (Abs/Abs_0) versus tempo de irradiação (minutos) e posição do pico (nm) versus tempo de irradiação.



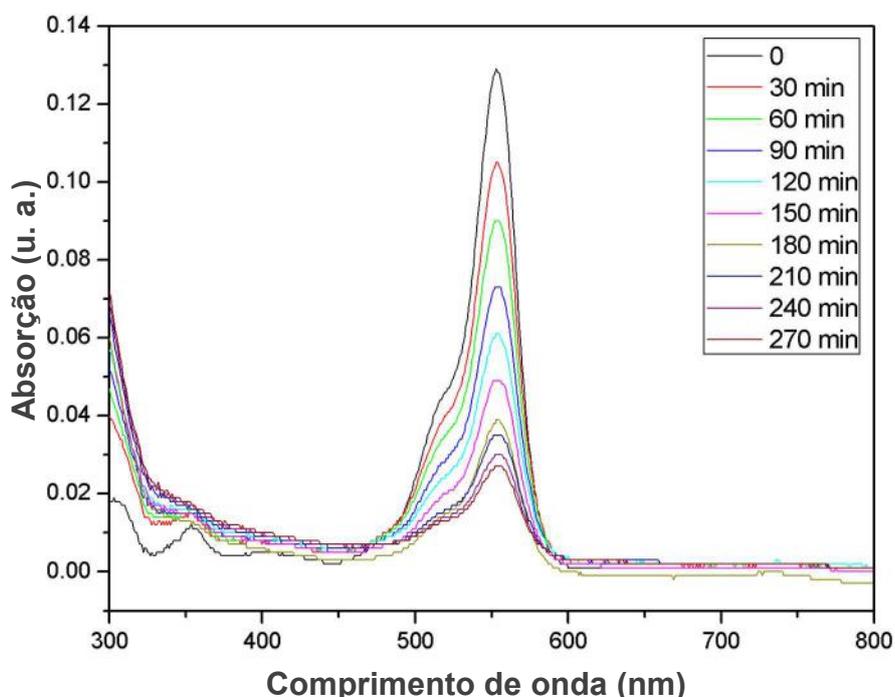
Este processo é induzido pelo coloide fotocatalítico sob influência a luz, como indicado pelo desvio no pico do corante de 555 nm para 500 nm.

A máxima taxa de N-dietilação acontece após 1 hora de incidência de luz a partir da conversão de N, N' – dietilrodamina (molécula 3) para rodamina (molécula 5) em um intervalo de tempo correspondente a 30 minutos.

As moléculas de rodamina (resultante da reação) presentes decrescem 36,5% a intensidade do pico característico após 2 h de incidência de luz em comparação com as moléculas de rodamina B.

Procedimento correspondente foi realizado para degradação de rodamina B na presença do compósito de PPy/ZnO (pode ser visto na Figura 4.7).

Figura 4.7 Espectro de absorção da rodamina B durante a degradação fotocatalítica realizada pelo compósito de polipirrol/ óxido de zinco.



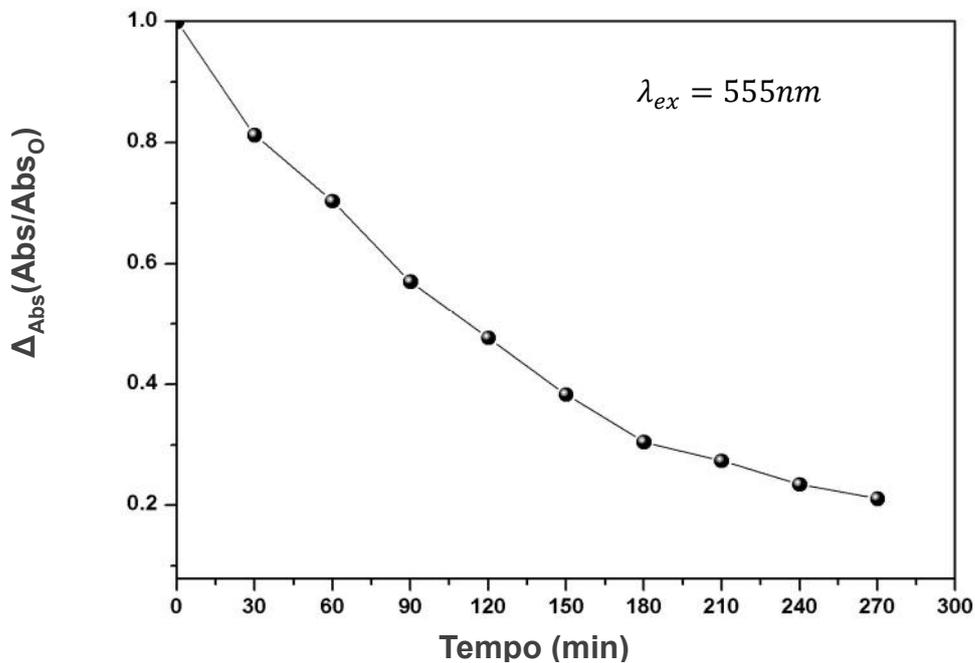
Dois aspectos importantes precisam ser relatados a partir desses resultados:

- O desvio insignificante no pico característico dos resíduos indica que a degradação acontece sem a etapa adicional de N- dietilação (observada anteriormente na fotodegradação fornecida pelo sistema coloidal). Isso é uma forte indicação que a clivagem direta domina a competição.

- Outro importante aspecto a ser reportado é relativo ao tempo característico para fotobranqueamento do corante: 80% do pico em 555 nm desaparece após 4,5 h de luz incidente, o que caracteriza razoável melhora em termos de atividade fotocatalítica para o fotocatalisador do tipo I. Esse resultado pode ser

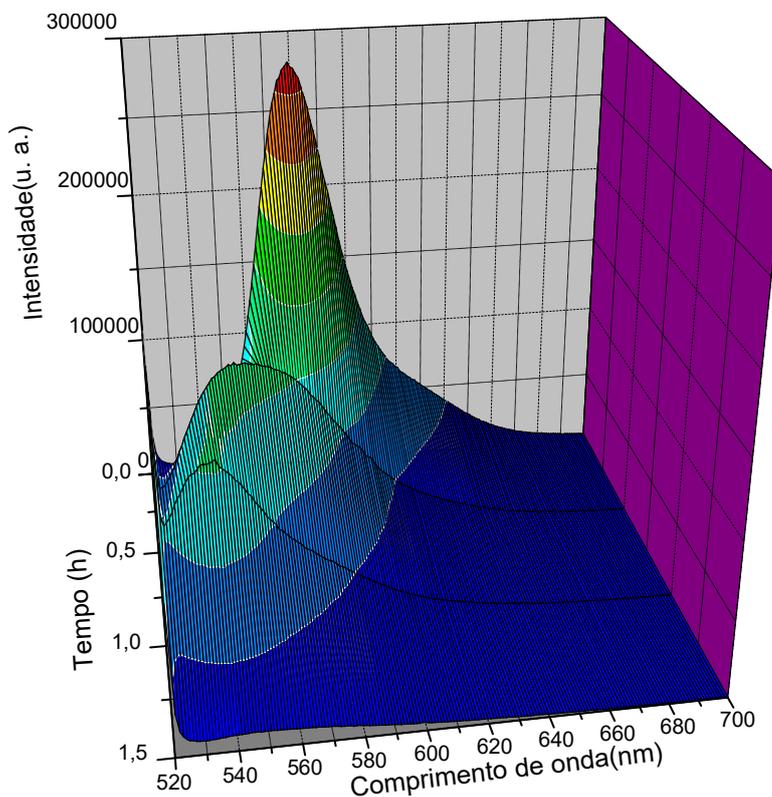
melhor observado através da Figura 4.8, que mostra a absorção máxima relativa em função do tempo, obtidos a partir da Figura 4.7.

Figura 4.8 $\Delta_{Abs}(Abs/Abs_0)$ versus tempo de irradiação (min).



A correspondente emissão dos resíduos de Rodamina B durante a fotodegradação pode ser vista na Figura 4.9 e confirma as observações anteriores:

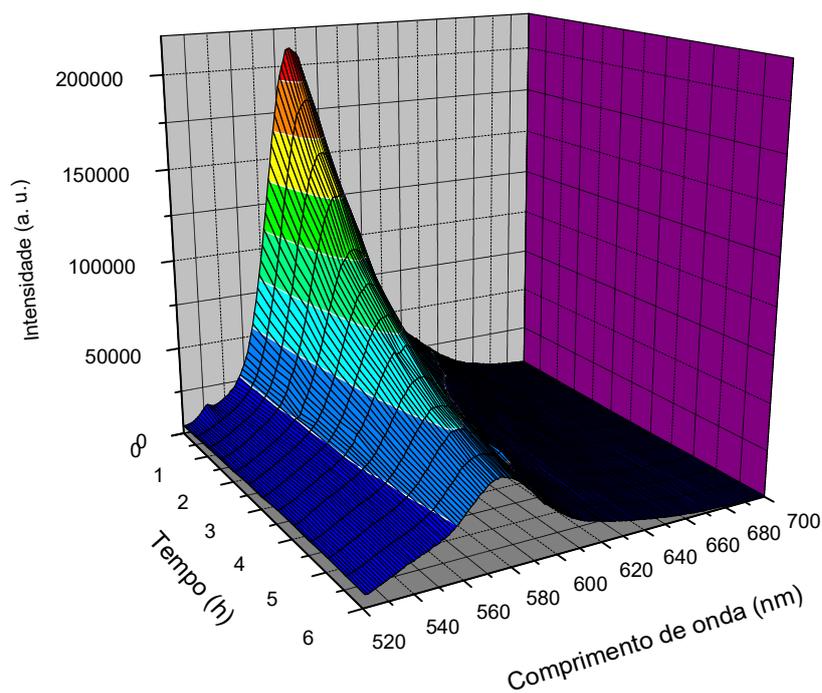
Figura 4.9 Emissão dos resíduos de rodamina B em função do tempo de excitação (atuação do colóide fotocatalisador).



- Um novo pico de emissão em comprimento de onda baixo é criado após a contínua irradiação da amostra, confirmando que a população de moléculas residuais (rodamina-molécula 5 na Figura 4.4) tende a aumentar. O deslocamento do pico de emissão da rodamina B para resíduos de corante confirmam a N-dietilação fornecida pelo fotocatalisador coloidal.

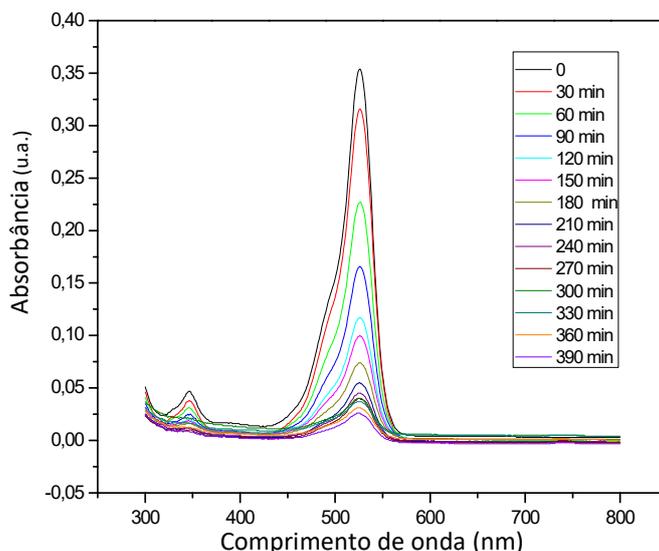
A contínua redução na emissão seguida pelo desvio desprezível na posição do pico é observada na resposta da solução exposta à luz na presença do compósito fotocatalítico do tipo I (como mostrado na Figura 4.10). A ausência de um segundo pico no mapa 3-D confirma que as espécies fotogeradas não tem atividade ótica e a N-dietilação é substituída por processo mais eficiente de clivagem das moléculas do corante.

Figura 4.10 Espectro de fluorescência dos resíduos de rodamina B em função do tempo de excitação (atuação do compósito PPy/ZnO como fotocatalisador).



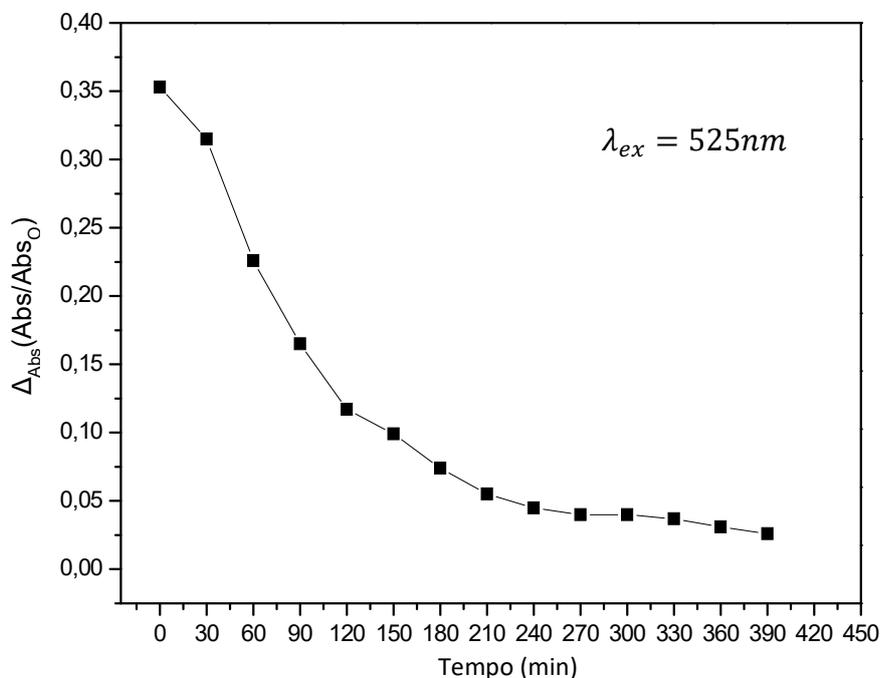
O uso do coloide fotocatalítico baseado em óxido de zinco contra rodamina 6G retorna atividade desprezível após contínua excitação com luz branca. Por outro lado, a ação efetiva do compósito PPy/ZnO contra rodamina 6G (mostrado na Figura 4.11) retorna uma forte redução no pico característico do corante.

Figura 4.11 Espectro de absorção da rodamina 6G durante degradação fotocatalítica realizada pelo compósito de polipirrol/ óxido de zinco



A Figura 4.12, obtida a partir da absorção máxima relativa em função do tempo, mostra que após 390 min de irradiação há uma redução correspondente de 90% no pico de absorção.

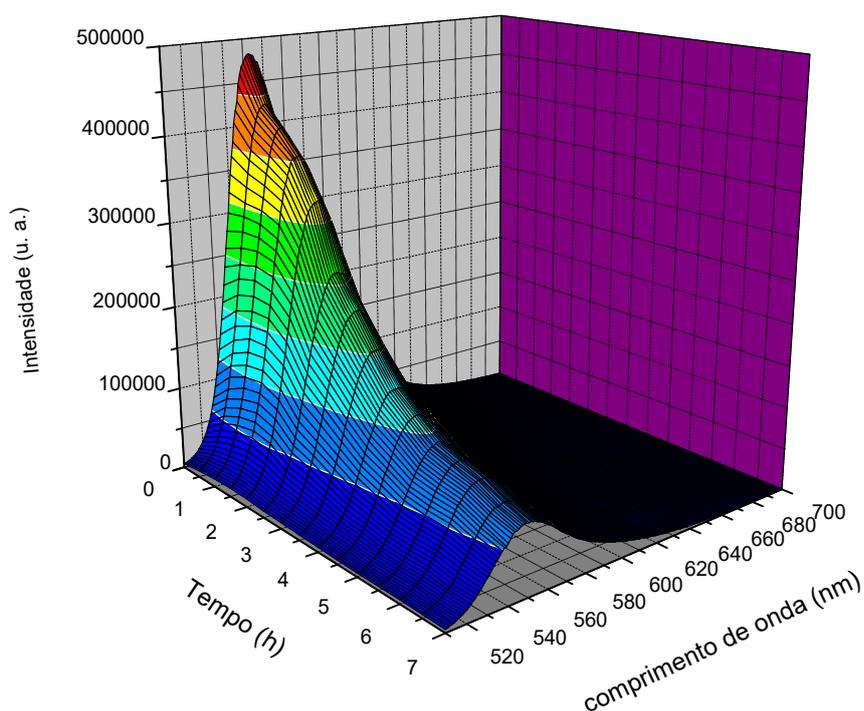
Figura 4.12 $\Delta_{Abs}(Abs/Abs_0)$ para a absorção máxima versus tempo de tempo de irradiação.



A invariância na posição do pico característico de emissão do corante em associação com o progressivo decréscimo na intensidade do pico age como uma forte evidência que o fotocatalisador contribui com a clivagem das moléculas do corante. O espectro de emissão correspondente (mostrado na Figura 4.13) mostra que a posição

do pico permanece o mesmo como função do tempo enquanto a intensidade tende a decrescer, resultado de forte geração de radicais e subsequente degradação do corante disperso na solução aquosa. A taxa de degradação alcança um máximo após a primeira hora de luz incidente. Nenhuma espécie fluorescente adicional é gerada durante o processo total de fotodegradação.

Figura 4.13 Espectro de fluorescência dos resíduos de rodamina 6G em função do tempo de irradiação de luz na presença do compósito fotocatalisador PPy/ZnO.



Apesar da rápida ação fotocatalítica provida pelo fotocatalisador coloidal (surfactante/ óxido de zinco/ corante), a fotodegradação é restrita à dietilação da rodamina B e nenhuma ação foi registrada contra a rodamina 6G. Por outro lado, a incorporação do pó de óxido de zinco nos poros da matriz altamente ramificada de polipirrol resulta em um compósito com grande atividade fotocatalítica a qual não é restrita N-dietilação mas principalmente à clivagem de ambos os corantes (rodamina B e rodamina 6G).

Nesta direção, a associação de diferentes fotocatalisadores (tipo I e tipo II) aplicados na fotodegradação de corantes orgânicos podem ser explorados como um método em potencial para ação combinada de rápida N-dietilação (provida pela dispersão coloidal - fotocatalisador tipo II) seguida pela clivagem dos corantes (compósito PPy/ZnO - fotocatalisador tipo I) em uma escala de tempo de horas.

4.5 Conclusão

A efetiva ação do PPy/ZnO na degradação da rodamina 6G e rodamina B confirmam que o fotocatalisador polimérico permite a adequada separação elétron-lacuna seguida pela mínima taxa de recombinação aplicada na ótima geração de fortes radicais para subsequente degradação de corantes.

A rápida N-dietilação fornecida pela fotocatalisador coloidal pode ser usada durante o processo global de degradação de corantes específicos como uma etapa anterior seguida pela ação fotocatalítica do PPy/ZnO, permitindo a associação de N-dietilação e clivagem de moléculas em um processo mais completo de degradação do corante.

4.6 Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESB, FACEPE e CAPES pelo apoio financeiro.

4.7 Referências

- [1] LAI, Y. et al. Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 3–4, p. 335-345, 6/22/ 2011. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311001986> >.
- [2] OLLIS, D.F.; PELIZZETTI, E. ; SERPONE, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. **Environmental Science and Technology;(United States)**, v. 25, n. 9, 1991. ISSN 0013-936X.
- [3] SARNO, M. ; TROISI, A. Supercapacitors Based on High Surface Area MoS₂ and MoS₂-Fe₃O₄ Nanostructures Supported on Physical Exfoliated Graphite. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, n. 6, p. 3735-3743, 2017. ISSN 1533-4880.
- [4] XU, F. et al. Fabrication of novel powdery carbon aerogels with high surface areas for superior energy storage. **Energy Storage Materials**, v. 7, n. Supplement C, p. 8-16, 2017/04/01/ 2017. ISSN 2405-8297. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405829716303026> >.
- [5] HUI, Q. et al. Preparation of ZnO nanoparticles and nanofibers and their use in the degradation of rhodamine B dye under UV irradiation. **Fibers and Polymers**, v. 15, n. 8, p. 1648-1655, 2014. ISSN 1875-0052. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s12221-014-1648-z> >.
- [6] AHMAD, M. et al. Photocatalytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of Rhodamine B using ZnO/CNTs composites photocatalysts. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 2, p. 761-773, 3// 2014. ISSN 1350-4177. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417713001855> >.
- [7] KOCAKUŞAKOĞLU, A. et al. Photocatalytic activity of reticulated ZnO porous ceramics in degradation of azo dye molecules. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 10, p. 2845-2853, 9// 2015. ISSN 0955-2219. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221915001466> >.
- [8] PAWAR, R.C. et al. Formation of polar surfaces in microstructured ZnO by doping with Cu and applications in photocatalysis using visible light. **Materials Chemistry and Physics**, v. 151, p. 167-180, 2/1/ 2015. ISSN 0254-0584. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058414007652> >.
- [9] OLIVEIRA, E.G.L.; RODRIGUES JR, J.J. ; DE OLIVEIRA, H.P. Influence of surfactant on the fast photodegradation of rhodamine B induced by TiO₂ dispersions in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 96-101, 8/1/ 2011. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711006498> >.
- [10] MACEDO, E.R. et al. Dye aggregation and influence of pre-micelles on heterogeneous catalysis: A photophysical approach. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 392, n. 1, p. 76-82, 12/5/ 2011. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775711006078> >.
- [11] CHOUGULE, M.A.; SEN, S. ; PATIL, V.B. Facile and efficient route for preparation of polypyrrole-ZnO nanocomposites: Microstructural, optical, and charge transport properties. **Journal of**

- Applied Polymer Science**, v. 125, p. E541-E547, Jul 25 2012. ISSN 0021-8995. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000302350700062 > .
- [12] CHOUGULE, M.A.et al. Novel method for fabrication of room temperature polypyrrole–ZnO nanocomposite NO₂ sensor. **Measurement**, v. 45, n. 8, p. 1989-1996, 10// 2012. ISSN 0263-2241. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263224112001935> > .
- [13] CHEN, Y.;ZHAO, Z. ; ZHANG, C. Structural and electrochemical study of polypyrrole/ZnO nanocomposites coating on nickel sheet synthesized by electrochemical method. **Synthetic Metals**, v. 163, p. 51-56, 1/1/ 2013. ISSN 0379-6779. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677912004316> > .
- [14] HE, M.Q.et al. Synthesis of molecularly imprinted polypyrrole/titanium dioxide nanocomposites and its selective photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light irradiation. **Express Polymer Letters**, v. 8, n. 11, p. 850-861, Nov 2014. ISSN 1788-618x. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000341773500006 > .
- [15] AFZAL, A.et al. Polypyrrole/carbon nanotube supercapacitors: Technological advances and challenges. **Journal of Power Sources**, v. 352, p. 174-186, 2017. ISSN 0378-7753.
- [16] AL-MOKARAM, A.et al. The Development of Non-Enzymatic Glucose Biosensors Based on Electrochemically Prepared Polypyrrole–Chitosan–Titanium Dioxide Nanocomposite Films. **Nanomaterials**, v. 7, n. 6, p. 129, 2017.
- [17] CHEN, H.-C.et al. Polypyrrole electrode with a greater electroactive surface electrochemically polymerized in plasmon-activated water. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2017. ISSN 1876-1070.
- [18] MACEDO, E.R.;OLIVEIRA, P.S. ; DE OLIVEIRA, H.P. Synthesis and characterization of branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 307–308, p. 108-114, //1 ISSN 1010-6030. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603015001409> > . Acesso em: 2015/8/1/.
- [19] DE OLIVEIRA, A.H.P. ; DE OLIVEIRA, H.P. Optimization of photocatalytic activity of PPy/TiO₂ nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 70, n. 2, p. 579-591, Feb 2013. ISSN 0170-0839. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000314721200015 > .
- [20] HE, M.et al. Synthesis of molecularly imprinted polypyrrole/titanium dioxide nanocomposites and its selective photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light irradiation. **Express Polymer Letters**, v. 8, n. 11, 2014. ISSN 1788-618X.
- [21] GAO, F.et al. Preparation of polypyrrole/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance. **Particuology**, v. 26, p. 73-78, 2016. ISSN 1674-2001.
- [22] YANG, Y.C.et al. Polypyrrole-Decorated Ag-TiO₂ Nanofibers Exhibiting Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Illumination. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 13, p. 6201-6207, Jul 15 2013. ISSN 1944-8244. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000321810000043 > .

- [23] HAZARIKA, J. ; KUMAR, A. Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (SDS) micellar solutions. **Synthetic Metals**, v. 175, p. 155-162, Jul 1 2013. ISSN 0379-6779. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000321480100025 > .
- [24] HAN, D.X.et al. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 259, n. 1-3, p. 179-187, May 31 2005. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000229556100024 > .
- [25] UPADHYAY, J. ; KUMAR, A. Structural, thermal and dielectric studies of polypyrrole nanotubes synthesized by reactive self degrade template method. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 178, n. 15, p. 982-989, Sep 1 2013. ISSN 0921-5107. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000322934500008 > .
- [26] 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**, v. 104, n. 3, p. 1987-1996, May 5 2007. ISSN 0021-8995. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000245141300080 > .
- [27] GAYEN, R.N.et al. ZnO films prepared by modified sol-gel technique. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 49, n. 7, p. 470-477, Jul 2011. ISSN 0019-5596. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000293257300005 > .
- [28] 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**, v. 123, n. 4, p. 1922-1927, Feb 15 2012. ISSN 0021-8995. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000297932300002 > .
- [29] FAN, Y.Z.et al. Highly Selective Deethylation of Rhodamine B on TiO₂ Prepared in Supercritical Fluids. **International Journal of Photoenergy**, 2012. ISSN 1110-662x. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000296875200001 > .

Comportamento antibacteriano do polipirrol: A influência da morfologia e incorporação de aditivos

Artigo publicado na revista. *Materials Science and Engineering C*

Fernando A.G. da Silva Jr .^a, Jefferson C. Queiroz^a, Ericleiton R. Macedo^{a,b}, Antonio W.C. Fernandes^a, Naiana B. Freire^a, Mateus M. da Costa^a, Helinando P. de Oliveira^{a,*}

^a Laboratório de Espectroscopia de Impedância em Materiais Orgânicos, Instituto de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro 48902-300, Brasil

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Petrolina, 56302-320, Pernambuco, Brasil

Contato do autor. Tel.: +55 87 21016795; fax: +55 87 21016795.

E-mail: helinando.oliveira@univasf.edu.br (H.P. de Oliveira).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.067> Todos os direitos reservados

Materials Science and Engineering C 62 (2016) 317–322



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science and Engineering C

journal homepage: www.elsevier.com/locate/msec



Antibacterial behavior of polypyrrole: The influence of morphology and additives incorporation



Fernando A.G. da Silva Jr .^a, Jefferson C. Queiroz^a, Ericleiton R. Macedo^{a,b}, Antonio W.C. Fernandes^a, Naiana B. Freire^a, Mateus M. da Costa^a, Helinando P. de Oliveira^{a,*}

^a Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, 48902-300 Juazeiro, Bahia, Brazil

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Petrolina, 56302-320, Pernambuco, Brazil

Abstract

The antibacterial behavior of polypyrrole (PPy) depends on a diversity of structural parameters such as surface area, aggregation level and additives (metal nanoparticles) incorporation. This paper summarizes the influence of different preparation procedures of PPy on action of resulting antibacterial composite against *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumoniae*. The bactericidal action has been assigned to morphology (size of polypyrrole nanoparticles). The electrostatic interaction established between polymer nanoparticles and bacteria provokes the bacterial cell death and returns advantages in comparison with conventional composites of polypyrrole decorated with metal nanoparticles.

5.1 Resumo

O comportamento antibacteriano do polipirrol (PPy) depende de diversos parâmetros estruturais, tais como área superficial, nível de agregação e incorporação de aditivos (nanopartículas metálicas). Este artigo sumariza a influência de diferentes procedimentos de preparação de PPy sobre a ação do composto antibacteriano resultante contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Klebsiella pneumoniae*. A ação bactericida foi atribuída a morfologia (tamanho das nanopartículas de polipirrol). A interação eletrostática entre as nanopartículas do polímero e as bactérias provocam a morte da célula bacteriana e possui vantagens em comparação com compostos convencionais de polipirrol com a oclusão de nanopartículas metálicas.

5.2 Introdução

Os polímeros condutores (tais como o polipirrol- PPy e a polianilina- PANI) tem sido continuamente aplicados como fotocatalisadores [1], sensores químicos [2], atuadores mecânicos [3], dispositivos óticos [4], supercapacitores eletroquímicos [5, 6] e agentes bactericidas [7-9].

Um importante aspecto a ser reportado (relativo à atividade antibacteriana do PPy) consiste na polimerização oxidativas dos CPs: cargas positivas são formadas em cada três a cinco monômeros ao longo da cadeia principal de polipirrol. Como consequência, uma forte interação eletrostática é estabelecida com espécies de cargas opostas, tal como a parede celular de bactérias [7, 8].

Cinco etapas seguem a aderência eletrostática do PPy na bactéria carregada negativamente: a adsorção do PPy na superfície da célula; a difusão de nanopartículas ao longo da parede celular; ligação das nanopartículas com membrana citoplasmática; dispersão de componentes intracelulares e liberação de íons K^+ , e consequentemente morte da bactéria.

Apesar da inércia da prata em estado metálico, prata ionizada é altamente reativa, fornecendo mudanças na parede celular bacteriana devido à alta afinidade da prata em relação ao enxofre e fósforo [9]. Como consequência, nanopartículas penetrantes reagem com enxofre- contendo aminoácidos dispostos na membrana celular, o que leva a inibição da função enzimática [10]. A metade fosforilada do DNA interage com os íons de prata (Ag^+ liberadas a partir das nanopartículas) provocando inativação da replicação do DNA. Se aplicados como agente bactericida contra *E. coli*, íons de prata inibem a captação e liberação de fosfato das células [11].

Diferentes estratégias fornecem a incorporação adequada do metal no polímero, tais como a síntese de nanofios, nanotubos e nanopartículas [12] e estruturas mais complexas (como suporte polimérico ramificado) [13], caracterizada como um revestimento de superficial antimicrobiano eficaz.

Babu e colaboradores [14] propuseram a síntese de nanocompósito de polipirrol/prata em tecido de algodão a partir de polimerização química de polipirrol usando nitrato de prata como oxidante. Liue colaboradores [15] publicaram um procedimento de duas etapas na qual prata (eletroquimicamente depositado na superfície do eletrodo de ouro) é coberto por polipirrol. Alqudami e colaboradores [16] descrevem a síntese de nanocompósitos PPy/Ag por um procedimento de dois passos

na qual a síntese de polipirrol é seguida pela deposição de nanopartículas no compósito polimérico resultante. Dallas e colaboradores [17] reportam um método alternativo usando polimerização interfacial compósitos PPy/Ag pela dispersão de pirrol em clorofórmio e AgNO_3 em fase aquosa seguida pela polimerização induzida pelo oxidante (Fe(III)). Yang e colaboradores [18] mostram a fotopolimerização de nanopartículas núcleo/casca de prata/polipirrol sob radiação UV na presença de um estabilizante (poli(vinil pirrolidona)). A interação eletrostática entre nanopartículas de prata e PPy é seguida pela injeção de elétrons nos estados desocupados da estrutura eletrônica do polipirrol [16].

Além disso, a incorporação de nanopartículas de prata em cadeias poliméricas fornece a associação de dois importantes mecanismos: i) a captura de bactérias carregadas negativamente a partir do filme polimérico e ii) dispersão dos componentes intracelulares devido a criação de poros na parede celular como consequência da penetração das nanopartículas.

Apesar das interessantes propriedades, a agregação das nanopartículas reduz o potencial bactericida do material, devido a exigência de área disponível para interação com as paredes celular. A ação combinada de polímeros condutores e NPs de prata reduzem o grau de aglomeração, com importante consequência na área superficial de sítios ativos. Então, a competição estabelecida entre morfologia do polímero e grau de agregação das nanopartículas representa um tópico importante para estudo.

Neste trabalho, diferentes métodos de polimerização química foram explorados a fim de avaliar sua influência na morfologia do compósito resultante e sua atividade bactericida. Cinco sistemas experimentais foram sintetizados:

Sistema #1 e #1.1 – PPy ramificado e nanocompósito PPy ramificado/Ag;

Sistema #2 – PPy convencional;

Sistema #3 – PPy altamente solúvel;

Sistema #4 – PPy/Ag coloidal.

Os compósitos poliméricos resultantes foram investigados como materiais bactericidas contra *E. coli*, *S. aureus* and *K. pneumoniae*. Zonas de inibição, concentração mínima inibitória (MIC, do inglês *minimum inhibitory concentration*) e ensaios de tempo de morte foram realizados a fim de determinar a estrutura mais adequada para ser aplicada como agente bactericida.

5.3 Experimental

5.3.1 *Materiais e métodos*

Brometo de cetiltrimetilamônio – CTAB (Aldrich®), dodecilbenzenosulfonato de sódio – DBSA (Aldrich®), dodecil sulfato de sódio – SDS (Aldrich®), poli (vinil álcool), persulfato de amônio, citrato de sódio (Aldrich®) e nitrato de prata (Aldrich) foram usados como recebidos enquanto o pirrol (Aldrich) foi destilado antes do uso. A morfologia dos diferentes polipirrol (sistemas #1, #1.1, #2, #3 e #4) foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva de raios-X (Hitachi® TM1000 e Vega® 3 Tescan). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas a partir da deposição do compósito sobre uma superfície revestida de carbono usando grids de cobre de 400 mesh em um acelerador de tensão de 200 kV em um microscópio Tecnai® G2 Spirit (FEI) equipado com câmara CCD.

A estrutura do material foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (método KBr) usando um espectrômetro IR PREstige-21 da Shimadzu®. O padrão de raios X foi feito em um DRX Equinox 1000 – Inel. O tamanho de partículas e potencial zeta foram medidos em um Zetasizer Nano – ZS90 Malvern®. Medidas de área superficial (método Brunauer – Emmett – Teller (BET)) foram feitos usando um analisador de área superficial Micromeritics® ASAP 2420.

5.3.2 *Síntese*

5.3.2.1 *Polipirrol ramificado (#1) e nanocompósito PPy ramificado/Ag (#1.1)*

Síntese de nanopartículas de prata. A preparação das nanopartículas de prata seguiu o procedimento descrito por Lee e colaboradores [19]: 90 mg de nitrato de prata é dissolvido em 500 mL de água ultrapura à 96° C sob contínua agitação. Para a redução da prata, 10 mL de 1% de citrato de sódio em solução aquosa foi adicionado à solução anterior, na qual é mantida sob intenção agitação à 96° C durante 1h.

Polipirrol ramificado (#1). 300 µM de CTAB e 50 mM de DBSA foram colocados em 100 mL de água ultrapura e mantidos sob contínua agitação até a completa dissolução dos surfactantes. Após esta etapa, 250 mM de pirrol foi introduzido em um reator

seguido por um tempo adicional de 2 min sob agitação. 17 mL da solução resultante foi transferida para o reator para síntese eletroquímica.

A célula padrão do reator é composta por um béquer, um catodo circular de alumínio de 25 mm de diâmetro disposto em paralelo com o anodo (fio metálico na interface ar-líquido). Um campo elétrico a partir de uma fonte externa (9V) é mantido entre os eletrodos durante 10 min, intervalo na qual o crescimento fractal do polipirrol acontece [20]. O material resultante foi lavado várias vezes com água ultrapura e secado à 60° C durante 1 h seguido por 6h à 25° C em condição de baixa umidade para eliminar a água.

Polipirrol ramificado/Ag (#1.1). Um procedimento similar ao anterior (sistema #1) é realizado com a substituição de 100 mL de água ultrapura por 100 mL da solução coloidal de nanopartículas.

5.3.2.2 *Polipirrol convencional (#2)*

Polipirrol foi sintetizado quimicamente a partir da dispersão de 0,2 M de pirrol em solução aquosa de persulfato de amônio (0,6M em 50 mL) na qual foi mantida sob intensa agitação à 8° C durante 1h. O precipitado escuro foi filtrado sob vácuo e mantido a 60° C para eliminar a água existente [21].

5.3.2.3 *Polipirrol altamente solúvel (#3)*

1.08 g de SDS foi dissolvido em água ultrapura (100 mL) e após isso adicionado 500 µL de pirrol. A solução resultante foi mantida sob intensa agitação durante 45 min. Uma solução aquosa (50 mL) de persulfato de amônio (0,256 g) foi gotejada lentamente à solução anterior e mantida sob intensa agitação durante mais 35 min. A solução escura foi mantida à 4° C durante 24 h [22].

5.3.2.4 *Polipirrol-Prata coloidal (#4)*

Quantidades variadas de PVA (2,5 g à 7,0 g) foram dispersadas em 50 mL de água ultrapura e mantidas à 80° C até a completa dispersão do polímero na água. 250 µL de pirrol foi disperso na solução resultante que foi mantida sob intensa agitação durante 30 min. Uma segunda solução aquosa contendo 1,22 g de nitrato de prata em 25 mL de água ultrapura foi gotejada na solução aquosa de PVA+PPy na qual foi

mantida sob agitação magnética durante mais 1 h. Após este processo, a solução resultante foi mantida em repouso em condição de escuro [23].

5.3.3 Testes de atividade antibacteriana

A atividade antibacteriana foi determinada usando método de difusão em ágar, concentração inibitória mínima (MIC, do inglês *minimum inhibitory concentration*) e ensaios de tempo de morte. Os testes foram feitos contra bactéria gram positiva (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923) e gram negativa *Escherichia coli* ATCC 25992 e *Klebsiella pneumoniae* ATCC 1388).

Para o teste de difusão em ágar, culturas de bactérias (soluções reservadas) foram mantidas em nutriente ágar à 4° C a partir do qual colônias isoladas foram selecionadas a fim de proporcionar uma turbidez de 0.5 na escala McFarland [24, 25]. Uma alíquota de 10 µL da solução resultante foi inoculada nas placas de ágar Muller-Hinton. Discos dos compósitos (correspondente a 50 mg das amostras sólidas #1, #1.1 e #2) foram assepticamente depositados sobre o meio do ágar Miller-Hinton e esfregadas com as bactérias correspondentes. As placas foram incubadas à 37° C durante 24 h e depois disso as zonas de inibição foram registradas.

Para determinação da MIC, a inoculação foi fixada em 10⁶ UFC/mL com a dispersão dos compósitos na faixa de concentração de 4 mg/mL até 31,25 µg/mL (sequência de diluição dobrada). A MIC foi definida como a menor concentração na qual nenhum crescimento visível de bactéria é estabelecido na solução.

Para a determinação do tempo de morte, tubos com 5 mL de TSB (do inglês *Tryptic Soy Broth*) e 10⁶ UFC/mL de inóculo receberam 2 mg/mL de compósitos (este valor corresponde a 2x MIC do polipirrol convencional)

Figura 5.1 Tubo a esquerda com 5 mL de TSB e 10⁶ UFC/mL do inóculo e à direita o mesmo tubo após a inserção de 2 mg/mL do compósito.



Alíquotas de 100 μL foram removidos em intervalos fixos de tempo (1min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min e 240 min) e colocado em um ágar contagem de placas (PCA do inglês *plate count agar*). O material resultante foi mantido à 37° C durante 24 h e depois disso o número de colônias foi determinado. Curvas de morte foram obtidas pela plotagem da razão entre a UFC/mL no tempo t e UFC/mL no tempo $t=0$ versus o tempo. O tempo de morte característico foi definido como o tempo mínimo de interação (PPy/inóculo) que retorna um valor de UFC/mL desprezível, caracterizando efetiva ação bactericida do material polimérico.

5.4 Resultados e discussões

5.4.1 Morfologia

A morfologia do polipirrol ramificado (sistema #1) é caracterizado pela distribuição de grãos intercalados por finas camadas de polipirrol, como mostrado na Figura 5.2a. A incorporação progressiva de nanopartículas de prata durante o crescimento fractal do polipirrol resulta na dispersão de nanopartículas ao longo do compósito (veja Figura 5.2.b – Sistema #1.1) na qual os pontos brancos são atribuídos às nanopartículas de prata – confirmado pelos dados de EDS, como mostrado na Figura 5.2.f. As nanopartículas de prata coloidal incorporadas durante a polimerização química mostraram uma distribuição de tamanho com duas populações de partículas (40,7 nm e 4.8 nm- Figura 5.3a) e correspondente potencial zeta de $(-41,53 \pm 0,70)$ mV. Os dados de EDS confirmam que o compósito polimérico incorporou as nanopartículas metálicas. O sistema #1 é caracterizado por alta área superficial (área superficial (BET) de 36,19 m^2/g). A imagem correspondente de TEM (Figura 5.2.c) demonstra uma estrutura de flor para o PPy resultante. Vale ressaltar que a estrutura do PPy convencional (sistema #2) – mostrado na Figura 5.2.d, é caracterizado pela dispersão de agregados de grãos, como esperado. O PPy-Ag coloidal (sistema #4) tem uma estrutura indicada na Figura 5.2.e. Com a eliminação da água, camadas de PVA estão intercaladas no filme resultante na qual as nanopartículas/PPy estão dispersos (identificado como pontos brancos).

Figura 5.2 MEV das amostras de polipirrol ramificado (#1) (a), nanocompósitos PPy ramificado + Ag (#1.1) (b), TEM do polipirrol ramificado (#1) (c), MEV do polipirrol convencional (#2) (d), MEV do PPy coloidal (#4) (e) e EDX da amostra #1.1 (f).

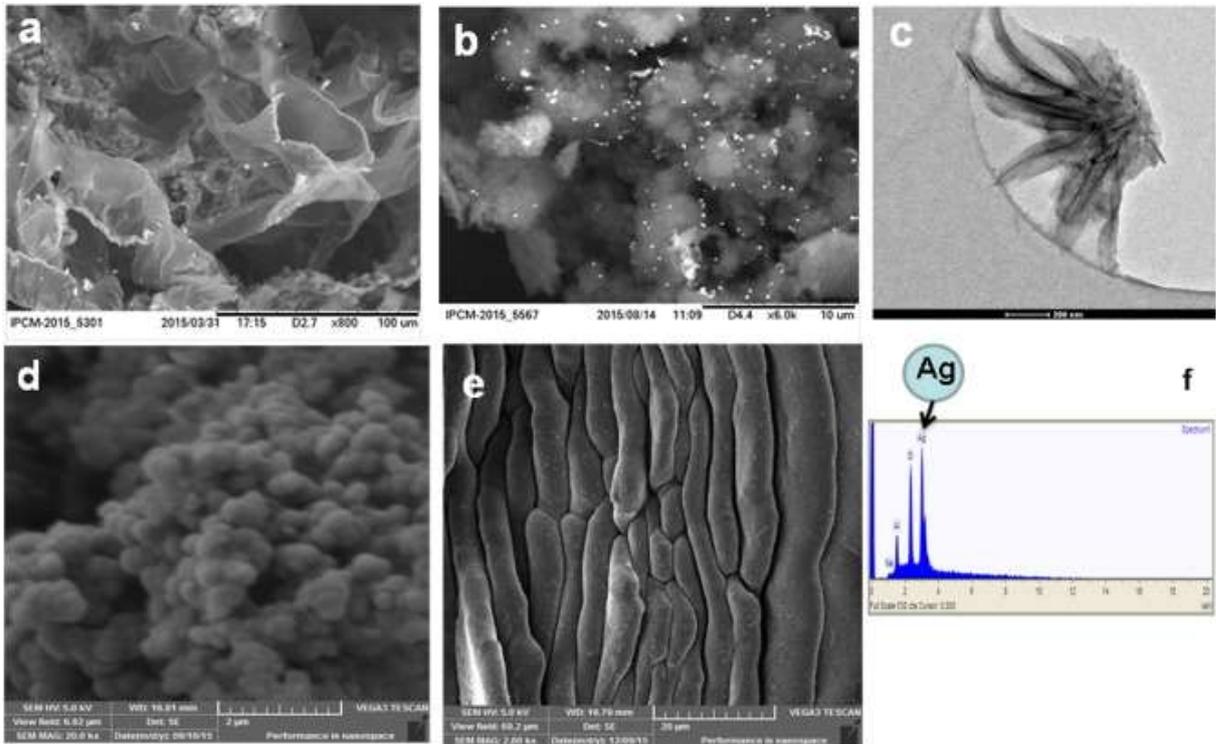
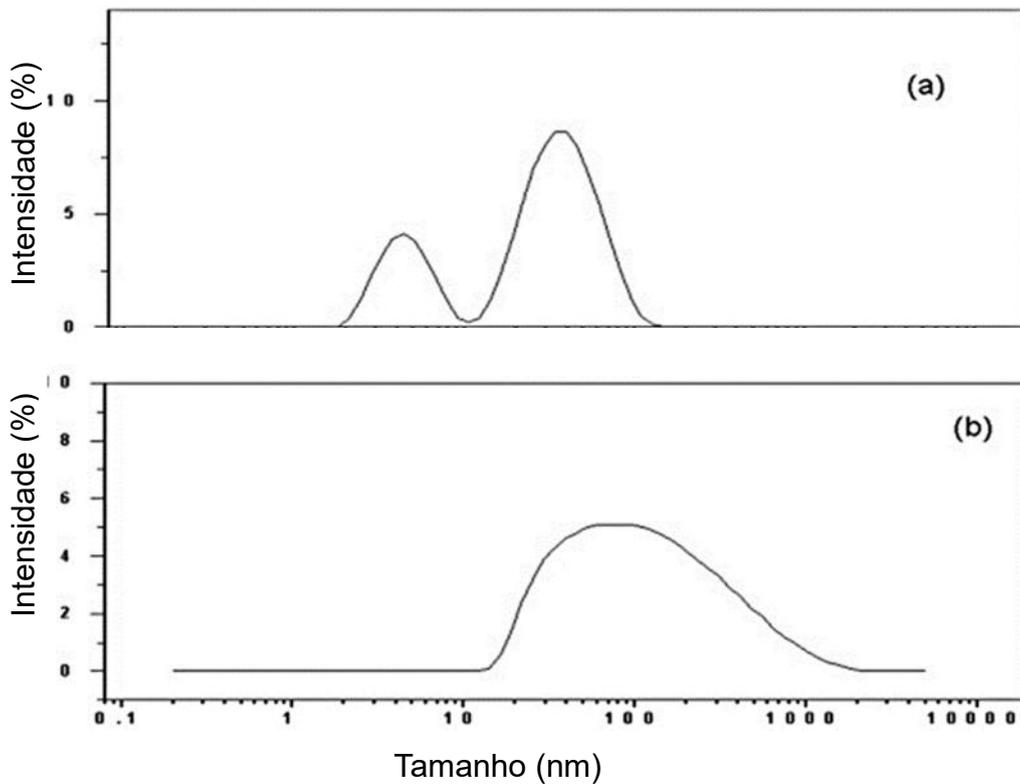


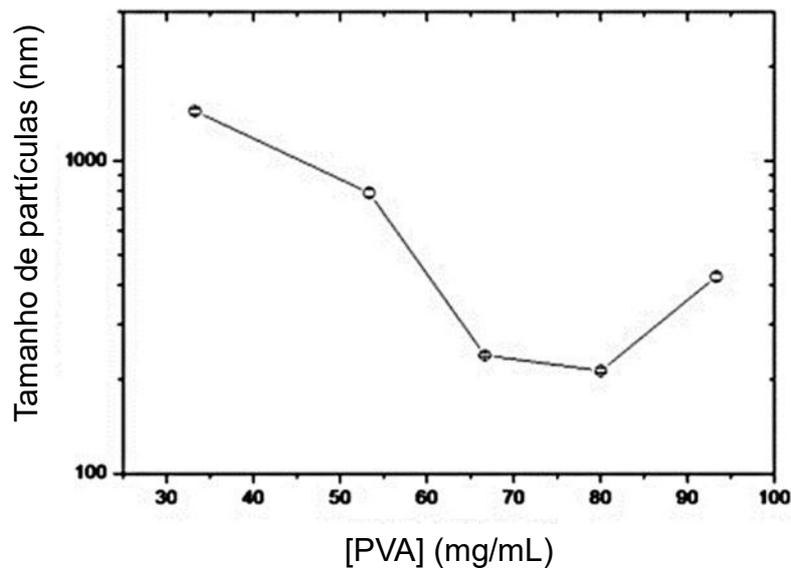
Figura 5.3 Distribuição de tamanho das nanopartículas de prata (a) e do PPy altamente solúvel (b).



A dependência do tamanho de partículas no PPy coloidal (sistema #4) como função da concentração de PVA é mostrado na Figura 5.4. O aumento na

concentração de PVA (na faixa de 33,3 mg/mL até 80 mg/mL) reduz o diâmetro das partículas. Acima da concentração crítica (80 mg/mL de PVA), o diâmetro das partículas resultantes tende a aumentar, proporcionando um mínimo no diâmetro das nanopartículas (213 nm) para a variação correspondente na concentração de PVA.

Figura 5.4 Dependência do tamanho de partículas com a concentração relativa de estabilizante (PVA).



Baseado neste resultado, nós aplicamos como agente bactericida padrão a amostra preparada com 80 mg/mL de PVA a fim de otimizar a área superficial do compósito resultante.

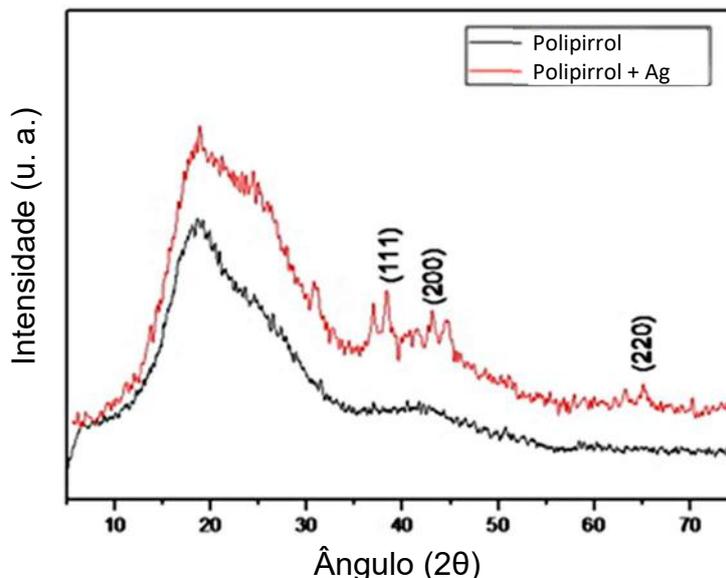
Os experimentos de DLS retornam uma distribuição de diâmetro para o PPy altamente solúvel (sistema #3) na ordem de $72,39 \text{ nm} \pm 3,17 \text{ nm}$, como mostrado na Figura 5.3.b. Estes resultados confirmam que o reduzido diâmetro das partículas de PPy são fornecidas pelo sistema #3 seguidas pelo sistema #4. Os compósitos de PPy/Ag incorporaram as nanopartículas de Ag, como esperado. Baseado nesta informação, é possível caracterizar o nível de interação e a influência do tamanho das partículas (polímero e nanopartículas metálicas) na atividade bactericida dos compósitos resultantes.

5.4.2 Estrutura

Os espectros de difração de raios-X das amostras #1 e #1.1 são mostrados na Figura 5.5. O espectro da amostra #1 é caracterizado pelo pico característico do polipirrol (pico largo centrado em 20°) devido a fase amorfa do polímero condutor. Em

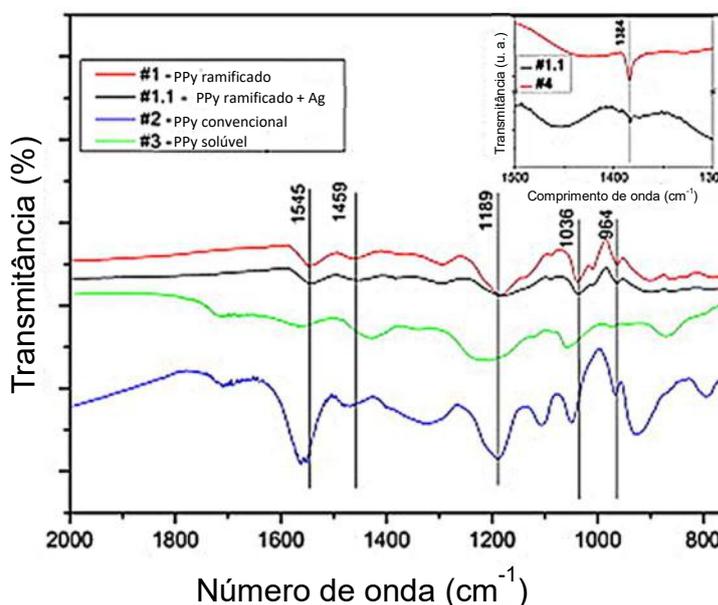
adição ao pico em $2\theta = 20^\circ$, a amostra #1.1 apresenta picos estreitos em $2\theta = 38,29^\circ$, $43,15^\circ$, e $65,07^\circ$ (identificados na Figura 5.5) atribuídos aos planos cristalinos (111), (200) e (220) da prata, respectivamente [13], na qual confirma a incorporação das nanopartículas de prata no interior do compósito, estabelecido durante a polimerização eletroquímica do polipirrol.

Figura 5.5 Padrão de difração de raios-X do polipirrol puro (amostra #1) e nanocompósito polipirrol + Ag (amostra #1.1).



Além da informação fornecida pelo espectro de raio X sobre a incorporação do metal no compósito, o nível de interação estabelecido entre as nanopartículas de prata e as cadeias poliméricas podem ser convenientemente descritos pelo espectro de FTIR, como se segue.

Figura 5.6 Espectro de FTIR das amostras #1 (PPy ramificado), #1.1 (PPy ramificado/Ag), #2 (PPy convencional), #3 (PPy altamente solúvel) e #4 (PPy coloidal na inserção).



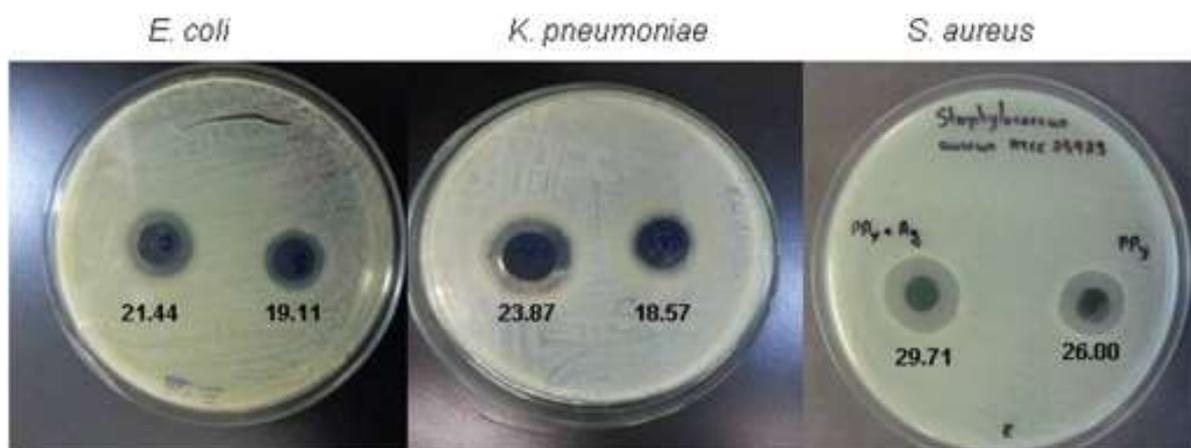
O espectro de FTIR (mostrado na Figura 5.6) revela a assinatura característica do polipirrol, na qual está presente nas amostras #1, #1.1, #2, #3 e #4, a partir dos picos localizados em torno de 1545, (1459 e 1189), 1036 e 960 cm^{-1} correspondentes à vibração de alongamento da ligação C=C, vibração de alongamento da ligação C–N, banda de vibração planar da ligação C–N e torção planar da ligação C=C do anel do pirrol, respectivamente [26-30]. Os picos confirmam que a polimerização do polipirrol acontece em todos os sistemas. Vale ressaltar que um pico adicional em 1384 cm^{-1} (alongamento da ligação N–O no contra-íon NO_3^-) foi identificada no espectro das amostras #1.1 e #4 (veja inserção na Figura 5.6) – ambas amostras foram preparadas usando AgNO_3 . A absorção de NO_3^- no compósito resultante contribui para melhora nos mecanismos de transferência de carga entre o polímero condutor e nas nanopartículas devido a interação sinérgica entre Ag e PPy. Como uma consequência, o compósito apresenta resposta elétrica superior que facilita o processo de transferência de carga na interface nanopartículas metálica/cadeias de polímero condutor.

5.4.3 Atividade antibacteriana

A técnica de difusão em ágar foi explorada a fim de avaliar a atividade antimicrobiana dos compósitos resultantes. Como mostrado na Figura 5.7, o sistema #1 e #1.1 (polipirrol ramificado – direita e polipirrol ramificado + Ag – esquerda) apresentam zonas de inibição contra ambas bactérias gram positivas e gram negativas.

O diâmetro de das zonas de inibição após 24 h da ação do polímero é mostrado abaixo de cada zona de inibição.

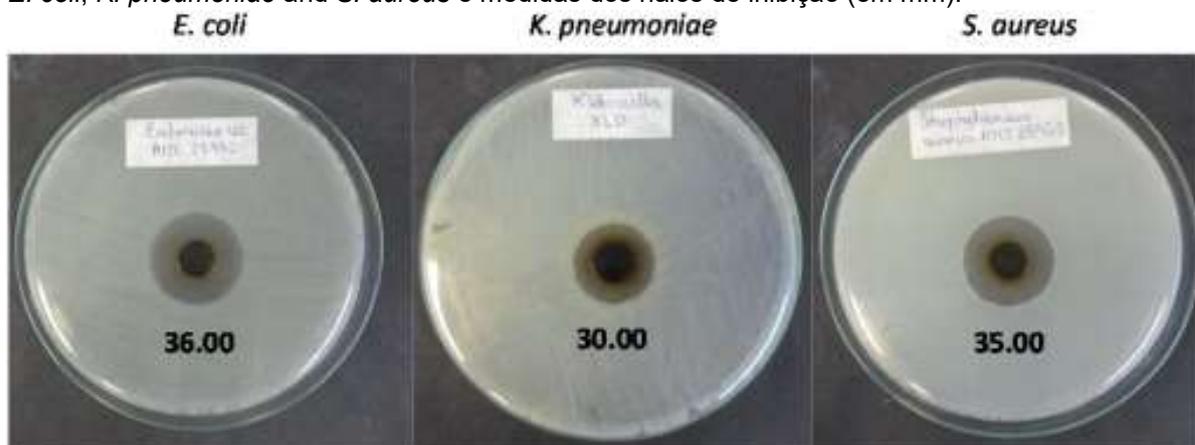
Figura 5.7 Imagens das zonas de inibição para o sistema #1 (PPy ramificado) e #1.1 (PPy ramificado/Ag) contra *E. coli*, *K. pneumoniae* and *S. aureus* e medidas dos halos de inibição (em mm).



Os resultados indicam que a incorporação de nanopartículas de prata melhora a ação bactericida do polipirrol contra *E. coli*, *K. pneumoniae* e *S. aureus* (aumento na zona de inibição de 12.19%, 28.54% e 14.36%, respectivamente). Pela comparação de diferentes bactérias, é possível classificar a atividade bactericida do PPy (em função da formação de zonas de inibição) como segue: *S. aureus*>*E. coli*>*K. pneumoniae*.

Em correspondência, experimento de difusão em ágar usando o PPy convencional foram feitos e confirmam a atividade bactericida do polipirrol, como sumarizada na Figura 5.8.

Figura 5.8 Imagens das zonas de inibição fornecidas pelo polipirrol convencional (sistema #2) contra *E. coli*, *K. pneumoniae* and *S. aureus* e medidas dos halos de inibição (em mm).

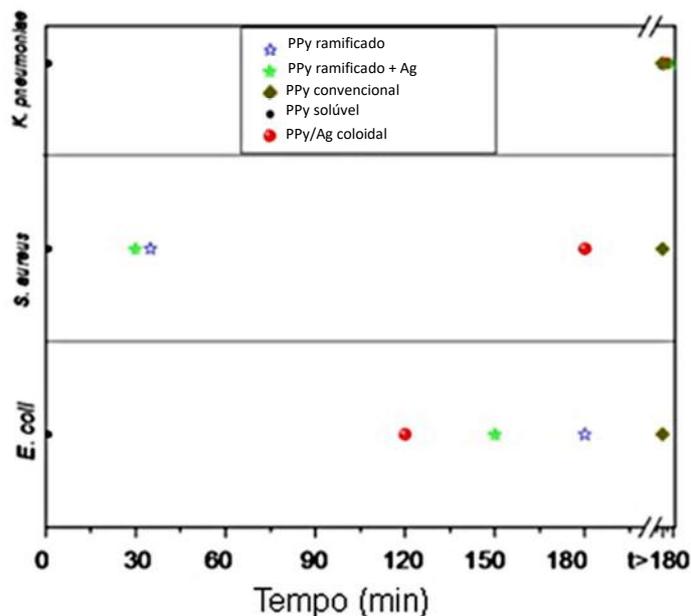


Baseado nos experimentos de concentração inibitória mínima (MIC) do polipirrol convencional em diferentes bactérias, nós estabelecemos o valor de 2 mg/mL (2 x MIC) como uma concentração padrão aplicada nos experimentos para determinação do tempo característico de morte (cinética de morte das bactérias).

Os resultados na Figura 5.9 (tempo característico de morte da bactéria em contato com diferentes agentes bactericidas) indicam que a melhor atuação na atividade bactericida foi observada para o polipirrol altamente solúvel. Em um período mínimo de interação (da ordem de 1 min) inibe o crescimento das bactérias *E. coli*, *K. pneumoniae* e *S. aureus*.

No caso da *K. pneumoniae*, o PPy solúvel retorna contagem desprezível de bactérias remanescentes. Este resultado faz com que o sistema 3 seja o único candidato com potencial para eliminação completa da bactéria. Se considerado a ação dos diferentes tipos de PPy sobre a *S. aureus*, é possível ordenar a atividade bactericida da seguinte maneira: PPy altamente solúvel > PPy ramificado + Ag > PPy ramificado > PPy coloidal > PPy convencional.

Figura 5.9 Tempo característico de morte de bactéria após variação no tempo de exposição à diferentes agentes bactericidas.



Contra a *E. coli*, a ordem na eficiência bactericida é dada por: PPy solúvel > PPy coloidal > PPy ramificado + Ag > PPy ramificado > PPy convencional.

Estes resultados confirmam que o tamanho das nanopartículas de PPy representam o principal parâmetro para a atividade bactericida dos sistemas.

O desenvolvimento de estruturas altamente ramificadas decoradas com nanopartículas de prata e dispersão coloidal de partículas de PPy/Ag apresentam um grau de intermediário de importância na eliminação definitiva de bactéria do meio com tempo de morte característico no intervalo de 30 min à 120 min.

A resposta dos sistemas #1 e #1.1 contra *S. aureus* está de acordo com os resultados apresentados por Anitha e colaboradores [31]. Neste trabalho, os autores reportam que a atividade bactericida é forte contra *S. aureus* em comparação com *E. coli*. A melhora na atividade bactericida tem sido associada à morfologia correspondente. A estrutura típica da *S. aureus* é caracterizada por multicamadas de peptidoglicano e alto grau de porosidade que facilita a difusão de nanopartículas e a interação com a estrutura polimérica para subsequente ruptura. Por outro lado, a complexa parede celular da *E. coli* minimiza a difusão de nanopartículas e consequentemente reduz a atividade bactericida do material. Apesar desta desvantagem conformacional, a incorporação de nanopartículas no compósito polimérico contribui para atividade bactericida contra bactérias gram positiva e gram negativa, como visto na difusão em ágar, MIC e experimentos de cinética de tempo de morte.

Finalmente, apesar dos resultados interessantes em relação aos halos de inibição e MIC, o polipirrol convencional apresenta uma limitação relativa a contagem de bactérias que permanecem ativas após um longo tempo de interação (da ordem de 240 min). O desempenho dos agentes bactericidas revela que todo processo de morte celular depende do tamanho de partículas seguido pela eficiente adsorção de nanopartículas na superfície das células bacterianas.

5.5 Conclusão

O uso de polipirrol solúvel como agente bactericida apresenta importantes vantagens sobre os compósitos convencionais de metal-polímero. O típico processo de duas etapas de adesão polimérica seguida pela permeação de nanopartículas metálicas na célula bacteriana tem sido convenientemente substituída pela incorporação direta de nanopartículas poliméricas e ação de nanopartículas de polipirrol na morte da bactéria.

Este processo é favorecido pela interação eletrostática estabelecida entre as nanopartículas de polipirrol e a parede celular bacteriana no qual depende do tamanho das nanopartículas poliméricas.

Estes resultados apresentam o polipirrol altamente solúvel como um candidato de forte potencial para rápida atuação bactericida contra bactérias gram positivas e gram negativas em comparação com complexos convencionais de nanocompósitos metal/polímero. Entretanto, vale salientar que devido à característica de insolubilidade em água, o polímero ramificado e seu compósito correspondente apresenta vantagens em aplicações que necessitem a fácil remoção do agente da solução, ou mesmo que não haja sua propagação pelo sistema, como no caso dos filtros e proteções antibacterianas.

5.6 Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (470411/2013-9), FAPESB (PIE0001/2009), FINEP- CT- Infra 01.08.0012.03, FACEPE (APQ-nº0322-1.05/12) e a rede de Nanobiotecnologia ELINOR da CAPES pelo apoio financeiro.

5.7 Referências

- [1] DE OLIVEIRA, A.H.P. ; DE OLIVEIRA, H.P. Optimization of photocatalytic activity of PPy/TiO₂ nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 70, n. 2, p. 579-591, Feb 2013. ISSN 0170-0839. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000314721200015 >.
- [2] XUE, K.W.et al. A novel amperometric glucose biosensor based on ternary gold nanoparticles/polypyrrole/reduced graphene oxide nanocomposite. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 203, p. 412-416, Nov 2014. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000341455400054 >.
- [3] DOS SANTOS, M.R. ; DE OLIVEIRA, H.P. Simple Method for Mass Production of Polypyrrole/Carbon Nanotubes Hybrid Artificial Muscle. **Quimica Nova**, v. 37, n. 6, p. 1000-1003, 2014. ISSN 0100-4042. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000340447700013 >.
- [4] NASCIMENTO, K.N.D.S.et al. Photocatalytic activity of ZnO composites against rhodamine B and rhodamine 6G. **Fibers and Polymers**, v. 16, n. 10, p. 2177-2183, 2015. ISSN 1875-0052. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s12221-015-5456-x> >.
- [5] DE OLIVEIRA, A.H.P. ; DE OLIVEIRA, H.P. Carbon nanotube/polypyrrole nanofibers core-shell composites decorated with titanium dioxide nanoparticles for supercapacitor electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 45-49, Dec 5 2014. ISSN 0378-7753. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000340311800007 >.
- [6] DE OLIVEIRA, H.P.;SYDLIK, S.A. ; SWAGER, T.M. Supercapacitors from Free-Standing Polypyrrole/Graphene Nanocomposites. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 20, p. 10270-10276, May 23 2013. ISSN 1932-7447. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000319649400005 >.
- [7] VARESANO, A.et al. Antibacterial Efficacy of Polypyrrole in Textile Applications. **Fibers and Polymers**, v. 14, n. 1, p. 36-42, Jan 2013. ISSN 1229-9197. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000314077800006 >.
- [8] SESHADRI, D.T. ; BHAT, N.V. Synthesis and properties of cotton fabrics modified with polypyrrole. **Sen-I Gakkaishi**, v. 61, n. 4, p. 103-108, 2005. ISSN 0037-9875. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000229462400008 >.
- [9] UPADHYAY, J.et al. Antibacterial and hemolysis activity of polypyrrole nanotubes decorated with silver nanoparticles by an in-situ reduction process. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 54, p. 8-13, Sep 1 2015. ISSN 0928-4931. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000356744600002 >.
- [10] RAVISHANKAR, R.V. ; JAMUNA, B.A. Nanoparticles and their potential application as antimicrobials. **Science Against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances**, v. 1, p. 197-209, 2011.
- [11] RAI, M.;YADAV, A. ; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 1, p. 76-83, Jan-Feb 2009. ISSN 0734-9750. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000262596000006 >.

- [12] LIU, F.J.et al. Synthesis of polypyrrole nanocomposites decorated with silver nanoparticles with electrocatalysis and antibacterial property. **Composites Part B-Engineering**, v. 69, p. 232-236, Feb 2015. ISSN 1359-8368. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000347266600027 >.
- [13] SHI, Z.Q.et al. Facile fabrication and characterization of poly(tetrafluoroethylene)/polypyrrole/nano-silver composite membranes with conducting and antibacterial property. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 17, p. 6359-6365, Jun 15 2012. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000303112100028 >.
- [14] BABU, K.F.et al. One pot synthesis of polypyrrole silver nanocomposite on cotton fabrics for multifunctional property. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1557-1563, Nov 6 2012. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000309331000022 >.
- [15] LIU, Y.C.;LEE, H.T. ; YANG, S.J. Strategy for the syntheses of isolated fine silver nanoparticles and polypyrrole/silver nanocomposites on gold substrates. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 17, p. 3441-3445, Apr 25 2006. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000237377300009 >.
- [16] ALQUDAMI, A.et al. The incorporation of silver nanoparticles into polypyrrole: Conductivity changes. **Synthetic Metals**, v. 157, n. 1, p. 53-59, Jan 15 2007. ISSN 0379-6779. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000244832700010 >.
- [17] DALLAS, P.et al. Interfacial polymerization of pyrrole and in situ synthesis of polypyrrole/silver nanocomposites. **Polymer**, v. 48, n. 7, p. 2007-2013, Mar 23 2007. ISSN 0032-3861. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000245532100022 >.
- [18] YANG, X.M. ; LU, Y. Preparation of polypyrrole-coated silver nanoparticles by one-step UV-induced polymerization. **Materials Letters**, v. 59, n. 19-20, p. 2484-2487, Aug 2005. ISSN 0167-577x. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000230275100024 >.
- [19] LEE, P.C. ; MEISEL, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 17, p. 3391-3395, 1982. ISSN 0022-3654. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1982PC66700025 >.
- [20] MACEDO, E.R.;OLIVEIRA, P.S. ; DE OLIVEIRA, H.P. Synthesis and characterization of branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 307-308, p. 108-114, //1 ISSN 1010-6030. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603015001409> >. Acesso em: 2015/8/1/.
- [21] BATOOL, A.et al. Synthesis of polypyrrole/zinc oxide composites and study of their structural, thermal and electrical properties. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 23-24, p. 2753-2758, Jan 2012. ISSN 0379-6779. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000300653700046 >.
- [22] KANG, T.S.et al. Electrically conducting polypyrrole fibers spun by electrospinning. **Synthetic Metals**, v. 153, n. 1-3, p. 61-64, Sep 21 2005. ISSN 0379-6779. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000232395300017 >.
- [23] OMASTOVA, M.et al. Towards conducting inks: Polypyrrole-silver colloids. **Electrochimica Acta**, v. 122, p. 296-302, Mar 10 2014. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000334007900037 >.

- [24] MARIA DA CONCEIÇÃO, A. et al. Antimicrobial activity of caatinga biome ethanolic plant extracts against gram negative and positive bacteria. **Revista Brasileira de Ciência Veterinária**, v. 18, n. 2-3, 2011. ISSN 1984-7130.
- [25] OLIVEIRA, H.P.D. et al. Antimicrobial activity of silver nanoparticles synthesized by the fungus *Curvularia inaequalis*. **African Journal of Biotechnology**, v. 12, n. 20, p. 2917-2923, 2013.
- [26] HAZARIKA, J. ; KUMAR, A. Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (SDS) micellar solutions. **Synthetic Metals**, v. 175, p. 155-162, Jul 1 2013. ISSN 0379-6779. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000321480100025 >.
- [27] HAN, D.X. et al. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 259, n. 1-3, p. 179-187, May 31 2005. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000229556100024 >.
- [28] UPADHYAY, J. ; KUMAR, A. Structural, thermal and dielectric studies of polypyrrole nanotubes synthesized by reactive self degrade template method. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 178, n. 15, p. 982-989, Sep 1 2013. ISSN 0921-5107. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000322934500008 >.
- [29] 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**, v. 104, n. 3, p. 1987-1996, May 5 2007. ISSN 0021-8995. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000245141300080 >.
- [30] YANG, X.M.; LI, L. ; YAN, F. Polypyrrole/silver composite nanotubes for gas sensors. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 145, n. 1, p. 495-500, Mar 4 2010. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000275763100075 >.
- [31] ANITHA, S. et al. Optical, bactericidal and water repellent properties of electrospun nano-composite membranes of cellulose acetate and ZnO (vol 87, pg 1065, 2012). **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 2, p. 855-855, Sep 12 2013. ISSN 0144-8617. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000323805000082 >.

Prospecção científica e tecnológica

O objetivo desse capítulo é exibir uma visão global das tendências históricas e atuais das pesquisas em polipirrol e compósitos de polipirrol com as nanopartículas metálicas estudadas nessa tese.

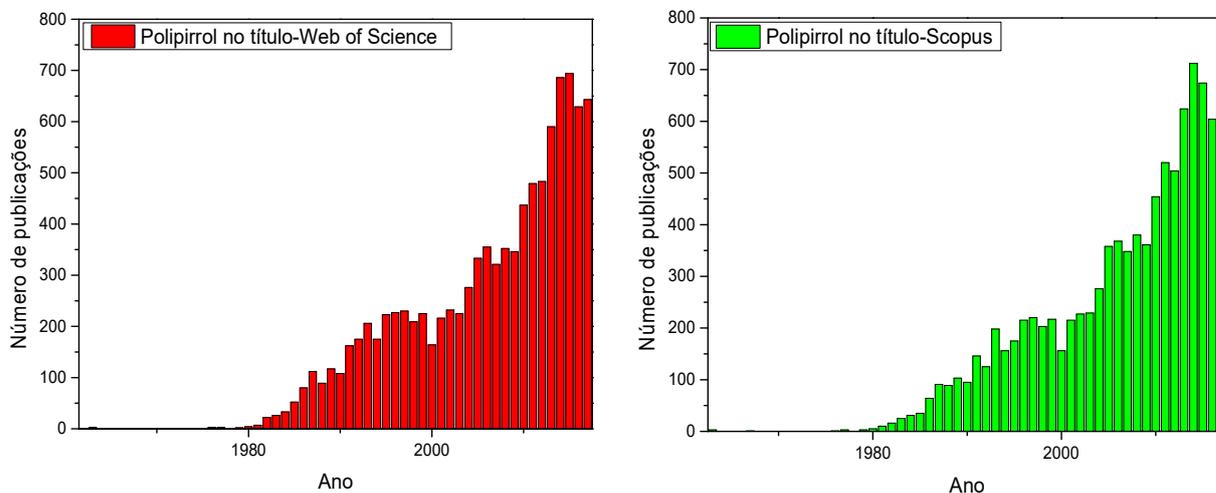
Assim, para o levantamento de dados foram consideradas as publicações da base de dados bibliográfica *Scopus*, da Elsevier (www.scopus.com) e na *Web of Science* (*Thomson Reuters Scientific*), em função da ampla gama de aplicações do tema registradas nestas bases de dados. Para isso, foram procurados trabalhos com as palavras “*polypyrrole*” ou “PPy” no título, além de variações com a inserção das palavras “TiO₂” ou “titanium”, “ZnO” ou “zinc” e “Ag” ou “silver”, bem como das palavras “antibacterial”, “bactericidal” ou “antimicrobial” para as pesquisas com polipirrol e prata e “*photocatalysis*” ou “*photocatalytic*” para as pesquisas com dióxido de titânio e óxido de zinco.

Para essa estratégia, inevitavelmente muitos documentos que tratam do tema apenas no corpo do texto são perdidos, mas é garantido um conjunto de dados mais preciso para se analisar.

6.1 Prospecção científica

O primeiro resultado (Figura 6.1), obtido a partir da busca do termo polipirrol, mostra que esse tema vem crescendo, principalmente a partir de 1980, caracterizando o grande interesse nas diversas aplicações que esse polímero pode oferecer.

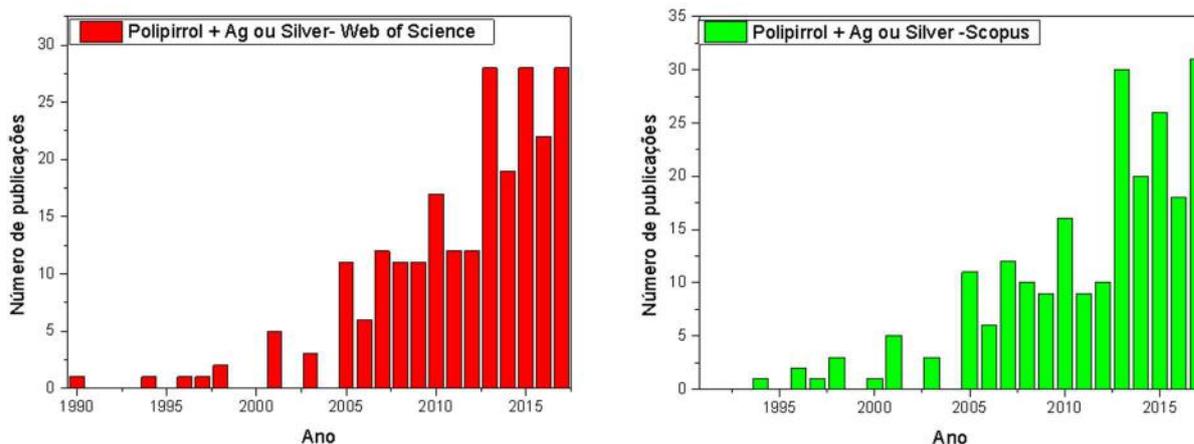
Figura 6.1 Publicações com o termo polipirrol de 1962 a 2017.



São 9961 registros na base *Scopus* e 9963 na base *Web of Science*, incluindo artigos originais e de revisão, artigo em conferências, capítulos de livros, erratas e notas técnicas entre 1962 e 2017. Esse número vem crescendo exponencialmente o que torna visível o interesse cada vez maior nesse polímero condutor.

Desses registros, pouco mais de 2% estão relacionados à combinação de polipirrol com prata, e estão distribuídos em função do ano de publicação como mostra a Figura 6.2. Note que a partir de 2005 houve um aumento do número de publicações que envolvem o uso de polipirrol e prata em alguma aplicação.

Figura 6.2 Publicações com o termo polipirrol e prata ou Ag, a esquerda 232 registros pela *Web of Science*, à direita, 225 registros pela *Scopus*.



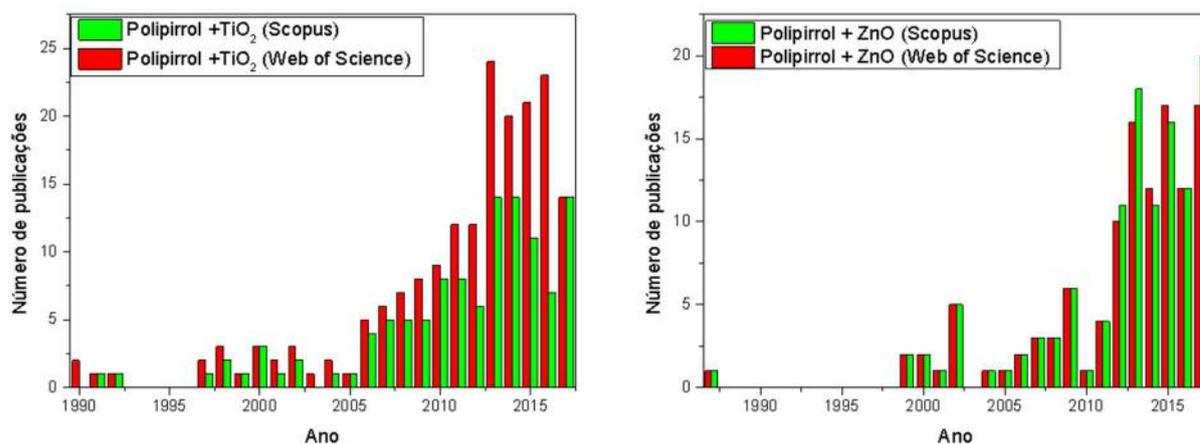
Desses registros apenas 16 (*Web of Science*) e 13 (*Scopus*) buscam aplicações antibacterianas, bactericidas ou antimicrobianas. A primeira publicação, com base nessas buscas, data de 2003. Mas é importante salientar que mais de 90% das publicações estão após 2012, sendo que em 2017 foram quase 40% desse total.

Além dos trabalhos envolvendo polipirrol prata, é possível encontrar nas bases de pesquisas o uso desse polímero com óxidos metálicos, como o dióxido de titânio e o óxido de zinco (Figura 6.3).

Para o TiO_2 são encontrados 115 (*Scopus*) e 183 (*Web of Science*) trabalhos com esses termos no título. Já para o ZnO são encontrados 120 (*Scopus*) e 117 (*Web of Science*) trabalhos com esses termos no título. Note pela Figura 6.3 que mais de 50% desses trabalhos foram realizados nos últimos 5 anos, sendo que para os trabalhos com óxido de zinco o ano de 2017 possui, até a presente data, o maior número de registros encontrados. Quando se trata do uso desses compósitos para aplicações em fotocatalise, apenas um pequeno registro de trabalhos é encontrado. Para compósitos PPy/ TiO_2 apenas 16 artigos no *Scopus* e 24 artigos no *Web of*

Science tratam dessa aplicação, sendo que o primeiro registro foi em 2005. Enquanto que para os termos polipirrol e ZnO foram encontrados apenas 5 artigos, idênticos em ambas as bases, que tratam do tema fotodegradação.

Figura 6.3 A esquerda, número de publicações com o termo polipirrol e dióxido de titânio, a direita número de publicações com o tempo polipirrol e óxido de zinco.



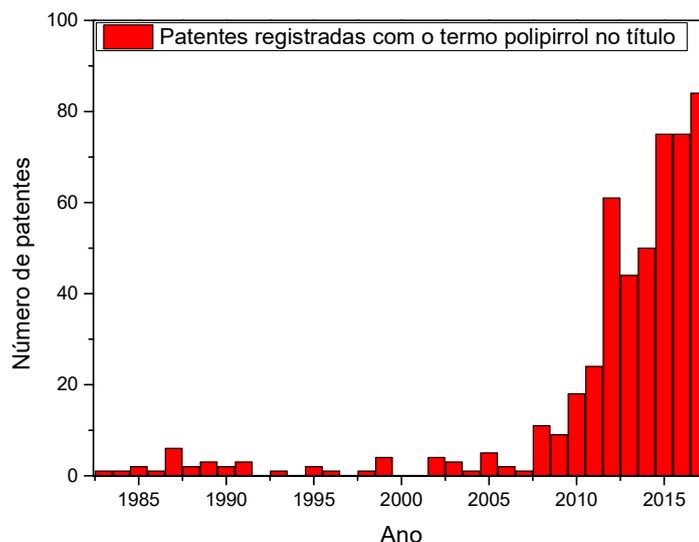
Pode-se verificar com esses resultados o grande uso do polipirrol nas últimas décadas nas mais diversas aplicações, como já foi falado no referencial teórico, entretanto, o número de publicações com emprego desse polímero na forma de compósitos para aplicações em fotocatalise e como material antibacteriano é pequeno, podendo ser alvo de mais estudos e consequentemente publicações em periódicos.

6.2 Prospecção tecnológica

Para tornar ainda mais completo o estudo, foi realizada uma busca de patentes usando o banco de dados do Escritório Europeu de Patentes (EPO, www.epo.org). Essa base, contendo mais de 90 milhões de documentos de patente de diferentes países, permite o acesso ao texto completo de grande parte destes documentos, inclusive pedidos depositados no Brasil.

Uma primeira busca com o termo polipirrol (*polypyrrole or PPy*) no *espacenet* (plataforma mantida pelo EPO) retornou 690 resultados, em que os 500 primeiros resultados em função do ano são mostrados na Figura 6.4. Note que, corroborando com a Figura 6.1, há um aumento exponencial nos últimos anos, a partir de 2005, do número de patentes registradas utilizando esse polímero.

Figura 6.4 Patentes registradas com o termo polipirrol de 1983 a 2017



Desses 690 registros, apenas 24 utilizam dióxido de titânio e 9 destes possuem como finalidade aplicações em fotocatalise. Quando se trata de óxido de zinco esse número é ainda menor, possuindo apenas 4 registros e não havendo nenhuma aplicação em processos de degradação. Dessa maneira, a utilização de compósitos a base de polipirrol e óxidos metálicos como TiO_2 e ZnO possuem grandes possibilidade de patentes no que diz respeito à degradação de corantes em água.

No que diz respeito a atividade antibacteriana, também foi encontrado poucas patentes com esse fim. Dos 690 registros que usam polipirrol, apenas 15 estão baseados em compósitos com prata, e desses, apenas 1 é aplicado para remover bactéria, no caso *E. coli*, da água. Assim, aplicações bactericidas desse compósito possuem bastante espaço tecnológico, podendo ser foco de novas patentes e aplicações em escala industrial.

Conclusões gerais

O uso adequado de surfactantes, como o CTAB e o DBSA, durante o processo de eletropolimerização do polipirrol resulta em um material altamente ramificado com propriedades elétricas superiores, tornando-o uma matriz com grande potencial de aplicação em fotocatalizadores e agentes bactericidas.

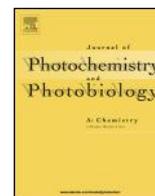
Quando na forma do nanocompósito PPy/TiO₂, a área superficial do material, além do seu *bandgap*, diminuem quando comparado ao polímero puro, indicando a adsorção do semicondutor na matriz polimérica, e sendo responsável pela fotodegradação direta da rodamina B em 85%.

Não obstante ao compósito PPy/TiO₂, a incorporação de óxido de zinco à matriz polimérica também permite uma adequada separação de pares elétron-lacuna sem que haja uma taxa de recombinação elevada desses pares. Isso possibilita uma geração de fortes radicais responsáveis pela fotodegradação de rodamina B e rodamina 6G. Esse processo de degradação direta das moléculas de rodamina pode ser usado em associação com outros sistemas de remoção de corantes.

Além de propriedades fotocatalíticas, o polímero polipirrol altamente ramificado pode ser usado como agente antimicrobiano, seja a matriz pura, ou na forma de nanocompósito com nanopartículas de prata. Esse processo consiste de duas etapas, em que a adesão polimérica é seguida pela permeação de nanopartículas metálicas na célula bacteriana. Este processo é favorecido pela interação eletrostática estabelecida entre o polipirrol e a parede celular bacteriana.

Dessa maneira, o polipirrol ramificado e sua combinação na forma de compósitos com óxidos metálicos representam um potencial material para aplicações futuras. Sua forma ramificada e baixa solubilidade sugerem um filtro antibacteriano eficiente ou uma esponja para fotodegradação de corantes de fácil remoção do meio tratado.

Anexos(Artigos publicados)



Synthesis and characterization of branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts



Ericleiton R. Macedo^{a,b}, Patrícia S. Oliveira^a, Helinando P. de Oliveira^{a,*}

^aLaboratório de Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos, Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, Bahia 48902-300, Brazil

^bInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Petrolina, 56302-320 Pernambuco, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 January 2015

Received in revised form 14 April 2015

Accepted 19 April 2015

Available online 21 April 2015

Keywords:

Polypyrrole

Rhodamine B

Electrochemical synthesis

Composite

ABSTRACT

Polymer composites synthesized by fractal growth of polypyrrole in the presence of titanium dioxide nanoparticles were investigated as potential photocatalysts. These branched structures are characterized by high surface area and improved action as photocatalyst in the degradation of rhodamine B. The resulting absorption of photons in the visible region and low rate of electron–hole recombination with adequate generation of radicals for subsequent *N*-deethylation of rhodamine B represent important aspects which corroborate potential application of new composite as efficient photocatalyst.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Conducting polymers (CPs) have attracted interest due to their superior electrical and optical properties which contribute to development of promising devices such as microbial fuel cells [1–3], supercapacitors [4–6], strain/stress sensors [7], biosensors and immunosensors [8–9], photocatalysts [10–12] and electroactive actuators [13].

The production of conducting polymer-metal oxide nanocomposites incorporates high conductivity of CPs with intrinsic properties of inorganic semiconductors (high surface area, photostability and low density) [10–12,14].

Particularly, the modification induced by polypyrrole on surface of titanium dioxide improves the action of resulting composite as photocatalyst due to the tunable absorption band of polypyrrole in association with semiconductor response [11].

Yang et al. [15] reported that adequate coupling of PPy and TiO₂ enhances the photocatalytic activity of resulting material under visible light excitation. The disposition of lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) above the conduction band of TiO₂ provides the absorption of photons in the visible region followed by rapid charge separation associated with slow recombination [15].

Branched polymeric structures are characterized by high density of internal cavities and available sites for functionalization [16,17], a favorable condition for applications such as drug delivery, tissue targeting (due to the permeability across biological barriers) and enhanced luminescence in lanthanides [18,19].

As reported by Das et al. [17], the production of highly branched conducting polymer (fractal growth of polymeric matrix) depends on combination of surfactant, electric field, monomers concentration and time of reaction. Using these considerations, we have introduced the novelty related with production of new photocatalysts based on nanocomposites of branched polypyrrole and TiO₂.

2. Experimental

Sodium dodecyl sulphate – SDS (Aldrich), cetyl trimethylammonium bromide – CTAB (Aldrich), rhodamine B (Vetec), sodium dodecylbenzenesulfonate – DBSA (Aldrich) and titanium dioxide (anatase particle size in nanopowder of 21 nm, purity of 99.5% and bandgap of 3.2 eV (Aldrich)) were used as received while pyrrole (Aldrich) was distilled before the use.

The morphology of composites was analyzed by scanning electron microscopy (Hitachi TM1000) with an accelerating voltage of 20 kV while overlaid images with EDS of polypyrrole/TiO₂ complex were performed by SEM Vega 3XMH-Tescan.

The structure of composite was characterized by Fourier transform infrared spectrum (KBr method) using an IR Prestige-21 Fourier transform infrared spectrometer Shimadzu.

* Corresponding author. Tel.: +55 87 21016795; fax: +55 87 21016795.

E-mail address: helinando.oliveira@univasf.edu.br (H.P. de Oliveira).

XRD diffraction pattern was analyzed by DRX Equinox 1000 – Inel and absorbance by spectrophotometer Hach DR5000. Photoluminescence data were provided by PC1 spectrofluorimeter (ISS). All of experiments were conducted at 25 °C.

Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area measurements were performed by Micromeritics ASAP 2420 surface area analyzer.

Electrical impedance measurements (Nyquist plot) were performed using a Potentiostat/Galvanostat Metrohm Autolab AUT302N in association with a sample holder solartron 12962A.

Results were fitted by equivalent circuit (modified Randles circuit) by association of a bulk resistance in series with a parallel combination of bulk capacitor and Warburg element in series with a charge transfer resistance.

2.1. Synthesis of branched fibers of polypyrrole

64-samples were prepared using all of possible combination of low (↓) and high (↑) values of six parameters viz. DBSA concentration – parameter *a* (↓) 0 mM and (↑) 50 mM; voltage level – parameter *b* – (↓) 4.5 V and (↑) 9.0 V; Time of reaction – parameter *c* (↓) 30 min and (↑) 60 min; pyrrole concentration – parameter *d* (↓) 50 mM and (↑) 250 mM; SDS concentration – parameter *e* (↓) 25 mM and (↑) 125 mM and CTAB concentration – parameter *f* (↓) 12.5 μM and (↑) 300 μM. The complete description of samples (corresponding variation of low and high level of parameters (*a*, *b*, *c*, *d*, *e* and *f*) is shown in the Table 1. The identification of samples is composed by combination of six letters (*a*, *b*, *c*, *d*, *e* and *f*). The presence of specific letter in a sample indicates that corresponding parameter assumes maximum value (e.g., sample *ade* was prepared using maximum concentration of DBSA (*a*), pyrrole (*d*) and SDS (*e*) and minimum in parameters *b*, *c* and *f*).

Surfactants (at relative concentration described in the Table 1) were dispersed in 50 mL of milli-Q water and kept under intense stirring (300 rpm) until complete dispersion of reagents. After this step, pyrrole was introduced in the resulting solution and kept under stirring during additional 2 min. An aliquot of 17 mL of solution was introduced in a reactor in which an aluminum circular cathode (25 mm-diameter) is disposed at 25 mm from anode (metallic wire) at air-liquid interface. Electric field is established between electrodes and electrochemical polymerization takes place during fixed interval of time (according low and high values of parameter *c*). The resulting material is washed with milli-Q water for surfactant elimination and dried at 60 °C during 1 h.

Table 1

Description of samples prepared with possible combination of six parameters (*a* – DBSA concentration, *b* – Voltage level, *c* – Time of reaction, *d* – Pyrrole concentration, *e* – SDS concentration and *f* – CTAB concentration).

Sample name							
Corresponding level (<i>a, b, c, d, e, and 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>
↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑↑↑↑↑

2.2. Synthesis of polypyrrole/titanium dioxide branched fibers

Surfactants were dispersed in 17 mL of milli-Q water and maintained under stirring during 30 min. 340 μg of titanium dioxide was introduced in the resulting solution and stirred during additional 30 min for complete dispersion of nanoparticles. 310 μL of pyrrole was added in the solution followed by an additional period of 2 min of stirring. After this step, the solution was transferred to reactor and electrochemical reaction established during 1 h with external DC voltage of 9 V. The resulting material was washed with water for surfactant elimination and dried at 60 °C during 1 h.

2.3. Preparation of pellets

50 mg of resulting polymeric matrix was compressed in a press machine (20 kN) for production of pellets with thickness of 300 μm and 13 mm of diameter.

2.4. Photodegradation measurements

14 mg of resulting PPy/TiO₂ nanocomposite was immersed in 5 mL of aqueous solution of rhodamine B (1 μM) under dark condition. The exposure of resulting solution to white light was established with the use of halogen light (60 W) during standard interval of time of 4 h. Aliquots of solution (3.5 mL) were removed from reactor in fixed interval of 30 min and analyzed in terms of UV–vis absorbance and fluorescence in order to determine the kinetics of photodegradation. Comparison with direct action of neat TiO₂ nanoparticles was provided by similar experiment, in which corresponding concentration of TiO₂ (0.02 g/L) was dispersed in aqueous solution of dye (1 μM of RhB).

2.5. Determination of optical band gap of resulting composites

The band gap of polypyrrole (polypyrrole/TiO₂) was determined from absorption spectra and Tauc relation (Eq. (1)) [20,21]

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_{\text{gap}})^m \quad (1)$$

where α is the absorption coefficient, $h\nu$ is the photon energy, and $m = 1/2$ for direct band gap material. Ghobadi [22] described a direct method for fitting and determination of band gap using Tauc relation. After substitutions in Eq. (1) (described in Ref. [22]), we can write that

$$\left(\frac{\text{Abs.}}{\lambda}\right)^{1/m} = B\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_{\text{gap}}}\right) \quad (2)$$

where λ is the wavelength and Abs. the corresponding value of measured absorbance. λ_{gap} can be easily obtained from curve $(\text{Abs.}/\lambda)^{1/m}$ vs. $1/\lambda$ at condition $(\text{Abs.}/\lambda)^{1/m} = 0$. The band gap value is obtained from relation $E_{\text{gap}} = 1239.83/\lambda_{\text{gap}}$.

In order to avoid saturation in the measured absorbance, we have prepared thin films of branched polypyrrole and polypyrrole/TiO₂ under the same experimental conditions than bulk film. Aluminum electrode was substituted by transparent conductive glass slide (ITO) and deposition (under previously described conditions) was established on the surface of electrode during 10 s.

3. Results and discussion

3.1. Optimization of branched polymeric matrix

The structure of synthesized samples and average of grain size are shown in the SEM images of Fig. 1. Sample *bd* (low concentration of three different surfactants, high voltage and high

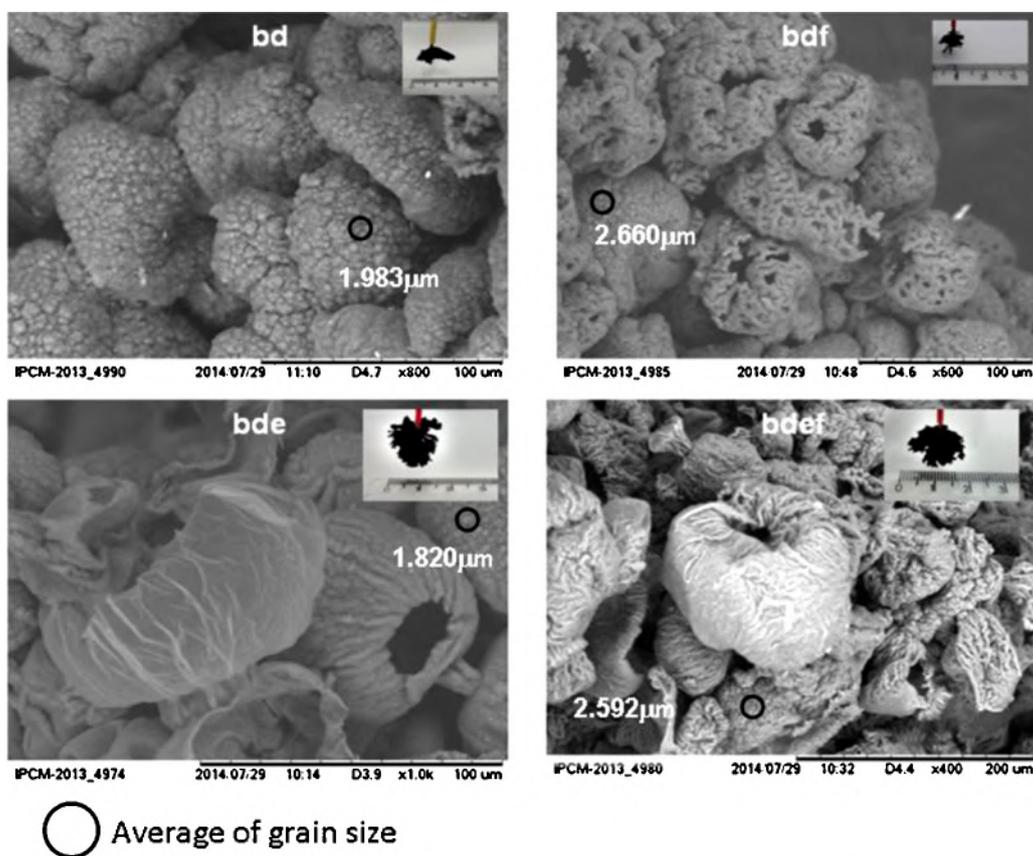


Fig. 1. SEM of sample *bd* (maximum in the voltage level and pyrrole concentration), sample *bdf* (maximum in the voltage level, pyrrole and CTAB concentration), sample *bde* (maximum in the voltage level, pyrrole and SDS concentration) and sample *bdef* (maximum in the voltage level, pyrrole, CTAB and SDS concentration).

concentration of pyrrole) is characterized by high concentration of grains while sample *bdf* (high concentration of CTAB in addition to sample *bd*) introduces reasonable degree of porosity in branched open-pore structures with high surface area and low weight.

The influence of SDS on morphology of samples (from comparison of sample *bd* and *bde*) can be characterized by increase in the degree of smoothness of grains. As expected, the

sample *bdef* (mutual inclusion of CTAB and SDS) presents an intermediate degree of rugosity in comparison with samples *bdf* (maximum degree of rugosity) and *bde* (minimum degree of rugosity).

Optimal conditions for efficient polymeric production were determined from calculation of parameter importance (PI) which considers the average of differences between weights of samples

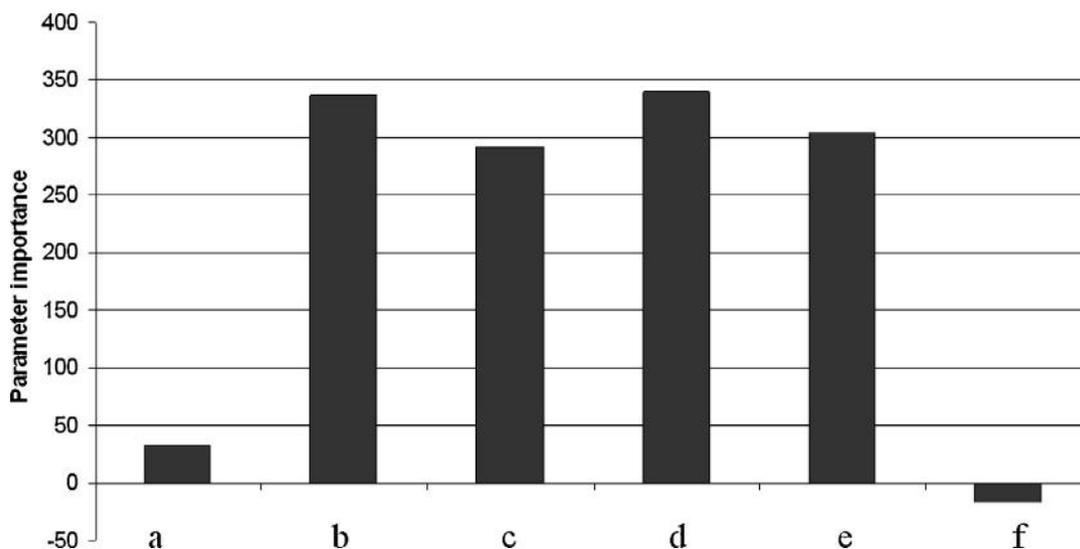


Fig. 2. Parameter importance of preparation conditions on polymerization degree.

prepared using the larger and the smaller value for each parameter. As a result, a positive value of PI indicates that maximum in the specific parameter leads to a more effective polymerization.

Results of parameter importance based on the weight of 64-samples (as shown in the Fig. 2) indicate that parameters b , d , e and c contribute positively to production of polymeric samples. On the other side, a and f are less representative parameters in the optimization of polymeric production. In spite of low importance of parameter f , an interesting aspect to be reported concerns to the negative influence of CTAB on production of polypyrrole due to the reduction in the weight, in agreement with SEM images (high concentration of pores).

The influence of surfactants on structure of resulting material was characterized by FTIR spectrum. For comparison, we have studied the response of isolated and combined surfactants on polymerization (using high level of concentration for each one, as previously defined).

FTIR spectrum of different systems (shown in the Fig. 3) is characterized by typical peaks of polypyrrole viz. N—H stretching vibration of nitrogen in pyrrole ring, C=C and C—N stretching vibration and C—H in-plane vibration band observed at 3450, 1543, 1463 and 1030 cm^{-1} , respectively, in an indication that reasonable degree of polymerization is established in all of samples [23–26].

Peaks at 2918 and 2849 cm^{-1} are attributed to the stretching vibration mode of methylene in PPy structure, since SDS and DBSA act as dopant of PPy structure [26].

Peak at 656 cm^{-1} characterizes typical vibration of DBSA [24] while strong peak at 1164 cm^{-1} characterizes the doping state of polypyrrole [25]. As we can see, these peaks are clearly identified in samples with inclusion of DBSA during synthesis, as a result of doping level induced by additive.

Electrical characterization of resulting polymeric matrix (shown in the Nyquist plot – Fig. 4) indicates that DBSA act as an efficient dopant, providing reduction in the impedance level, in agreement with data from FTIR spectra.

The fitting of experimental data (lines in the Fig. 4) indicates that highest value of charge transfer resistance is established for sample PPy + SDS. The incorporation of DBSA (sample PPy + DBSA + SDS) provides reduction in the diameter of characteristic semicircle in the Nyquist plot due to the doping effect induced by mutual incorporation of surfactants.

Moreover, the inclusion of CTAB and DBSA (sample PPy + CTAB + DBSA) results in a material with lowest charge transfer

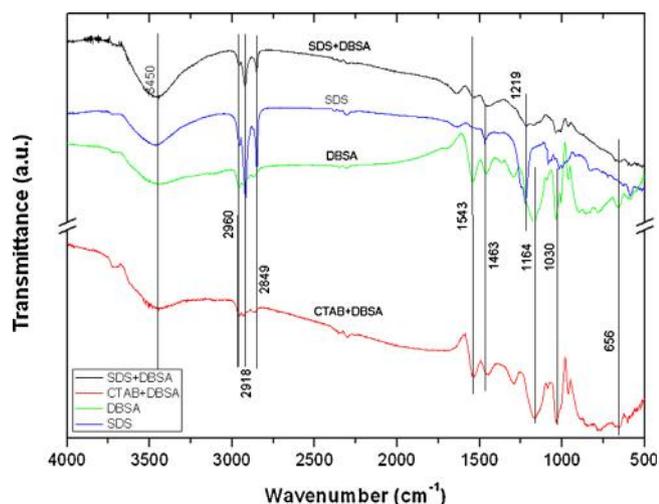


Fig. 3. FTIR of samples PPy + SDS, PPy + DBSA, PPy + CTAB + DBSA and PPy + SDS + DBSA.

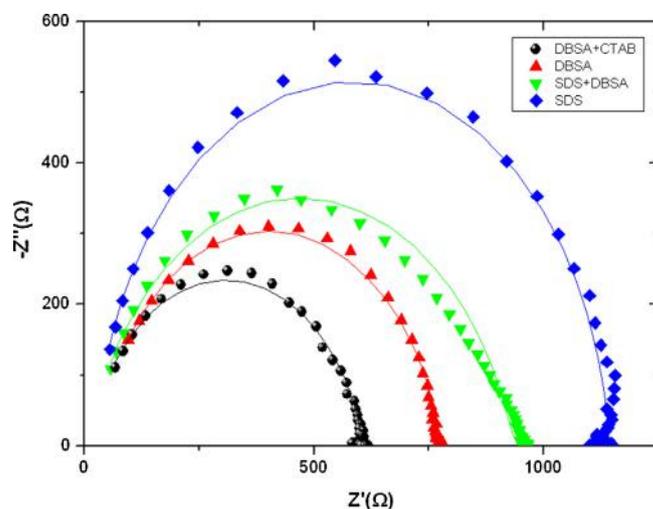


Fig. 4. RX diagram of pellets of samples PPy + SDS, PPy + DBSA, PPy + CTAB + DBSA and PPy + SDS + DBSA.

resistance, due to the association of high degree of porosity induced by CTAB and doping effect of DBSA on polypyrrole.

3.2. Application of optimized polymeric support as photocatalyst

Based on results, the nanocomposite PPy + DBSA + CTAB (sample *abcdf*) was considered the most adequate matrix for TiO_2 incorporation due to the association of superior electrical response and high degree of polymerization. The incorporation of semiconductor nanoparticles during fractal growth of polypyrrole reduces the band gap of resulting composite, as shown in the Fig. 5. The measured band gap of neat PPy is in order of 1.93 eV and a slight shift is verified with progressive incorporation of titanium dioxide (at 0.02 g/L the band gap is in order of 1.91 eV and 1.88 eV with incorporation of 2 g/L of TiO_2). Corresponding values of BET surface area and adsorption average pore width are summarized in the Table 2.

As we can see, branched polypyrrole presents superior BET surface area (97.38 m^2/g) in comparison with reported values for chemically synthesized polypyrrole (24.4 m^2/g) [6]. The incorporation of TiO_2 nanoparticles takes place with introduction of nanoparticles in available sites of branched structure. As a result,

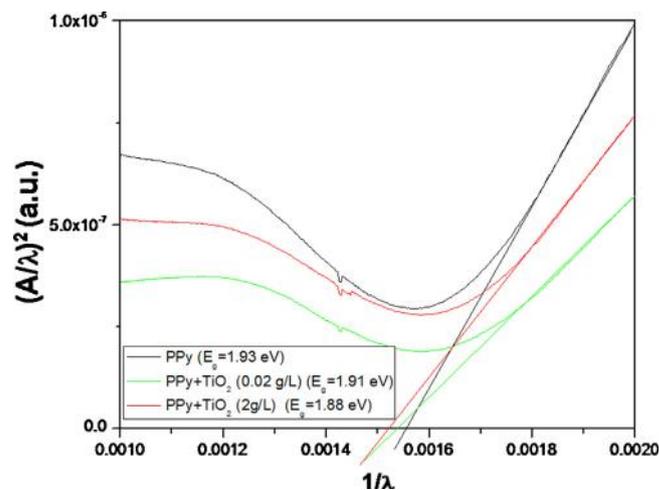


Fig. 5. Plot of $(\text{Abs}/\lambda)^2$ vs. $1/\lambda$ for PPy + DBSA + CTAB and PPy + DBSA + CTAB + TiO_2 at different concentration of semiconductor.

Table 2
BET surface area of composites.

Sample	BET surface area (m ² /g)	Adsorption Average Pore Width (Å)
PPy + DBSA + CTAB	97.38	39.52
PPy + DBSA + CTAB + TiO ₂ (0.02 g/L)	88.73	42.34
PPy + DBSA + CTAB + TiO ₂ (2 g/L)	51.99	42.92

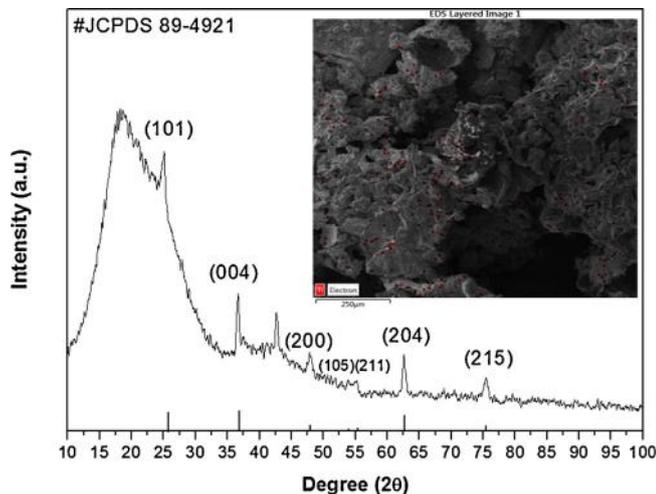


Fig. 6. X-ray diffraction of composite (PPy + DBSA + CTAB) + TiO₂. The inset shows an overlaid EDS on SEM image of composite indicating homogeneous dispersion of titanium dioxide particles. (For interpretation of the references to colour in the text, the reader is referred to the web version of this article.)

reduction in the surface area is established with increase in the semiconductor concentration (88.73 m²/g for 0.02 g/L of TiO₂).

SEM image of PPy + DBSA + CTAB + TiO₂ reveals the homogeneous distribution of TiO₂ (overlaid EDS image in the inset of Fig. 6 – red dots indicate the presence of titanium). XRD data of resulting material shows a broad band around 2θ = 20° attributed to the amorphous behavior of pure polypyrrole [14] and sharp peaks identified according JCPDS card #89-4921 which are assigned to characteristic signature of titanium dioxide (anatase).

The action of PPy + DBSA + CTAB + TiO₂ complex in organic dye aqueous solution under continuous excitation with white light (spectrum of excitation shown in the Fig. 7) was monitored at fixed

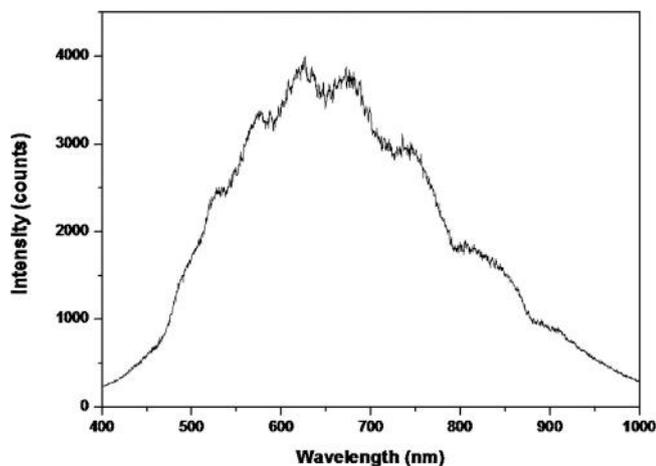


Fig. 7. Emission spectrum of excitation source (white light).

interval of 30 min from absorbance and fluorescence of resulting dye aqueous solution.

As we can see in the Fig. 8, the continuous illumination of aqueous solution of rhodamine B in the presence of polymeric composite (PPy + DBSA + CTAB + TiO₂) reduces the fluorescence intensity (inset of Fig. 8) of resulting solution as a consequence of progressive degradation of dye, accomplished by reduction in the dye characteristic peak.

The measurement of photodegradation kinetics (as shown in the Fig. 9) indicates that efficiency of degradation (after 210 min of reaction) measured by reduction in the dye concentration induced by PPy + DBSA + CTAB + TiO₂ composite is in order of 81.2%. Photodegradation provided by PPy + DBSA + TiO₂ is in order of 85%, PPy + SDS reduces the dye concentration in 66% while PPy + SDS + DBSA + TiO₂ provides a reduction in the dye concentration in order of 67%.

Results of direct interaction of rhodamine B with TiO₂ (0.02 g/L) under continuous excitation with white light returns negligible degradation, in an indication that polypyrrole/TiO₂ composite introduces an important role in the photodegradation of rhodamine B.

Based on these results, typical mechanisms of photodegradation can be established according spectrum of illumination source (see Fig. 7) in which dominant radiation is centered in the visible region (main source of energy) with residual energy in the UV region:

- Under visible-light illumination

Rhodamine B and polypyrrole interact with radiation in the visible light region and absorb photons. Excited rhodamine B molecules (Eq. (3)) donate electrons to conduction band of TiO₂ (Eq.(4)). The interaction of TiO₂ (e⁻) with oxygen molecules result in the formation of O₂^{-•} radical (Eq. (5)). Subsequent reactions (Eqs. (6)–(8)) result in the formation of radical OH[•].



The incorporation of polypyrrole improves the absorption of light in the visible region due to the electron transfer from ground state of PPy to the excited state and subsequently to the conduction band of TiO₂ [10,11,15] (in correspondence with mechanism in the Eq. (4)), allowing the production of strong radicals (similarly to steps described by Eqs. (5)–(8)).

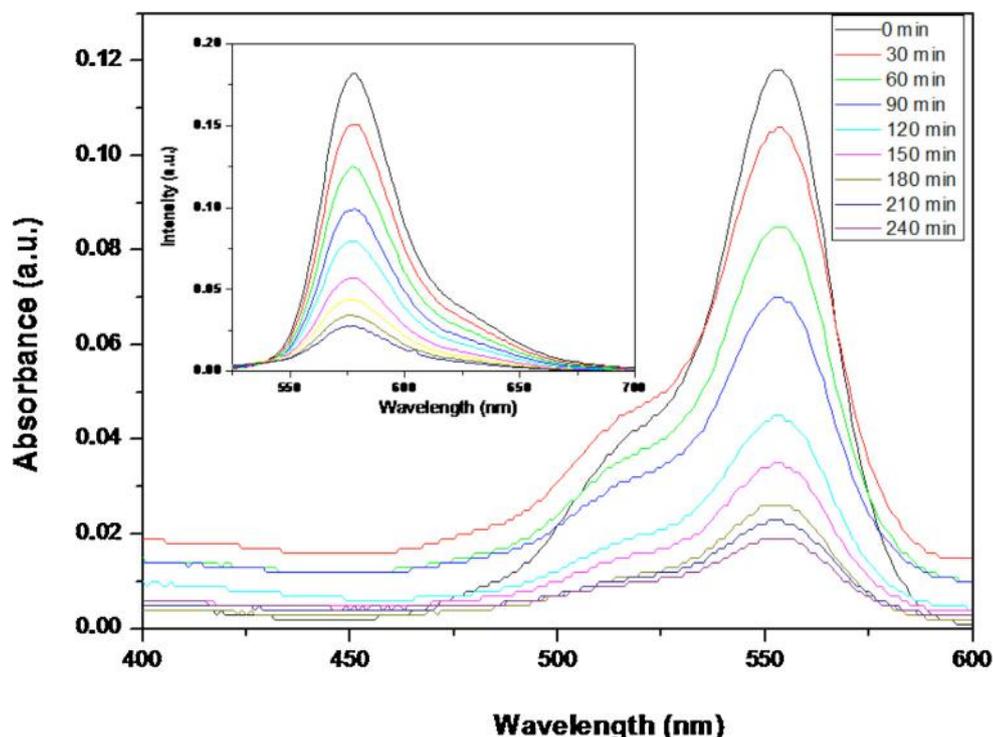
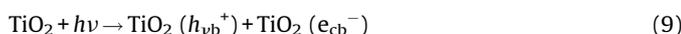


Fig. 8. Absorbance of rhodamine B aqueous solution under action of photocatalyst as a function of time of excitation. In the inset is shown the corresponding dependence of fluorescence of dye as a function of time of excitation.

- Under UV-light illumination

The direct excitation of TiO_2 with UV illumination results in electron-hole pair separation (Eq. (9)). The oxidative reaction with water generates OH^\bullet radical (Eq. (10)).



The reaction of rhodamine B with OH^\bullet (generated from interaction of PPy/TiO_2 and rhodamine B with visible light and TiO_2 with UV light illumination) results in the *N*-deethylation of rhodamine B [27,28]. Rhodamine has been considered as an intermediate product of *N*-deethylation of rhodamine B while final products of degradation are established as carbon dioxide, water and mineral acids. The typical signature of rhodamine is verified from blue shift in the spectrum of rhodamine B. However, as reported by Wilhelm and Stephan [28], the absence of blue shift associated with progressive decrease in the absorbance peak of dye during photodegradation can be used as an indication that complete degradation is established without intermediate steps (formation of rhodamine).

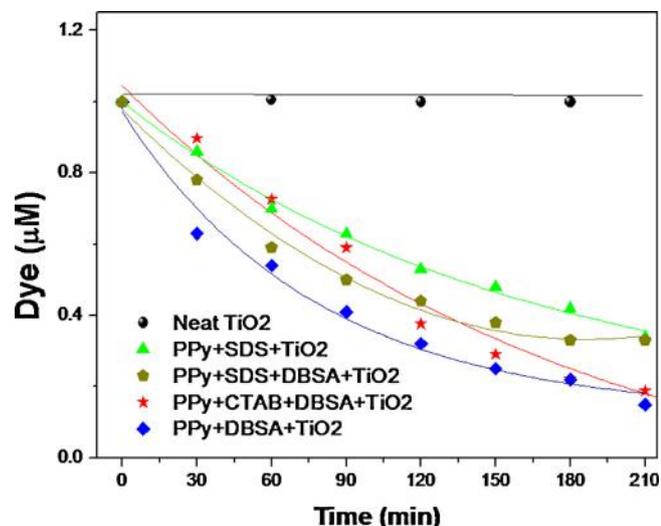


Fig. 9. Dependence of relative concentration of dye in the presence of photocatalysts ($\text{PPy} + \text{DBSA} + \text{CTAB} + \text{TiO}_2$, $\text{PPy} + \text{SDS} + \text{TiO}_2$, $\text{PPy} + \text{SDS} + \text{DBSA} + \text{TiO}_2$ and $\text{PPy} + \text{DBSA} + \text{TiO}_2$) as a function of time of excitation (white light) in comparison with dye in the presence of neat TiO_2 .

4. Conclusion

Adequate combination of CTAB and DBSA during electrochemical polymerization of polypyrrole provides a material with superior electrical properties and high efficiency of polymerization. As a consequence, highly branched composites of PPy/TiO_2 (BET surface area of $88.73 \text{ m}^2/\text{g}$) obtained from fractal growth of polypyrrole in aqueous solution with dispersed TiO_2 can be considered as new and potential candidate for development of photocatalysts.

Superior surface area and lower bandgap of resulting polymeric matrix can be considered evidence of strong adsorption of TiO_2 on polymeric grains surface which contributes with action of resulting material on direct photodegradation of 85% of rhodamine B.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian Funding Agencies FACEPE, FINEP, CNPq, CAPES and FAPESB.

References

- [1] Z.S. Lv, D.H. Xie, X.J. Yue, C.H. Feng, C.H. Wei, Ruthenium oxide-coated carbon felt electrode: a highly active anode for microbial fuel cell applications, *J. Power Sources* 210 (2012) 26–31.
- [2] Z.S. Lv, Y.F. Chen, H.C. Wei, F.S. Li, Y. Hu, C.H. Wei, C.H. Feng, One-step electrosynthesis of polypyrrole/graphene oxide composites for microbial fuel cell application, *Electrochim. Acta* 111 (2013) 366–373.
- [3] K. Dutta, P.P. Kundu, A review on aromatic conducting polymers – based catalyst supporting matrices for application in microbial fuel cells, *Polym. Rev.* 54 (2014) 401–435.
- [4] H.H. Zhou, G.Y. Han, Y.M. Xiao, Y.Z. Chang, H.J. Zhai, Facile preparation of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites with large areal capacitance using electrochemical codeposition for supercapacitors, *J. Power Sources* 263 (2014) 259–267.
- [5] A.H.P. de Oliveira, H.P. de Oliveira, Carbon nanotube/polypyrrole nanofibers core-shell composites decorated with titanium dioxide nanoparticles for supercapacitor electrodes, *J. Power Sources* 268 (2014) 45–49.
- [6] H.P. de Oliveira, S.A. Sydlik, T.M. Swager, Supercapacitors from free-standing polypyrrole/graphene nanocomposites, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 10270–10276.
- [7] C. Della Pina, E. Zappa, G. Busca, A. Sironi, E. Falletta, Electromechanical properties of polyanilines prepared by two different approaches and their applicability in force measurements, *Sens. Actuators B – Chem.* 201 (2014) 395–401.
- [8] Z.P. Yang, X.G. Shang, C.J. Zhang, J.P. Zhu, Photoelectrochemical bilirubin biosensor based on Fe₃O₄/hydroxyapatite/molecularly imprinted polypyrrole nanoparticles, *Sens. Actuators B – Chem.* 201 (2014) 167–172.
- [9] J.M. Moon, Y.H. Kim, Y. Cho, A nanowire-based label-free immunosensor: direct incorporation of a PSA antibody in electropolymerized polypyrrole, *Biosens. Bioelectron.* 57 (2014) 157–161.
- [10] A.H.P. de Oliveira, H.P. de Oliveira, Optimization of photocatalytic activity of PPy/TiO₂ nanocomposites, *Polym. Bull.* 70 (2013) 579–591.
- [11] Y. Tan, Y.G. Chen, Z. Mahimwalla, M.B. Johnson, T. Sharma, R. Bruning, K. Ghandi, Novel synthesis of rutile titanium dioxide-polypyrrole nano composites and their application in hydrogen generation, *Synth. Met.* 189 (2014) 77–85.
- [12] T.A. Kandiel, R. Dillert, D.W. Bahnemann, Enhanced photocatalytic production of molecular hydrogen on TiO₂ modified with Pt-polypyrrole nanocomposites, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 683–690.
- [13] C.M. Drutt, G. Alici, Intelligent control of electroactive polymer actuators based on fuzzy and neurofuzzy methodologies, *IEEE-ASME T. Mech.* 19 (2014) 1951–1962.
- [14] M. Babazadeh, F.R. Gohari, A. Olad, Characterization and physical properties investigation of conducting polypyrrole/TiO₂ nanocomposites prepared through a one-step in situ polymerization method, *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012) 1922–1927.
- [15] Y. Yang, J. Wen, J. Wei, R. Xiong, J. Shi, C. Pan, Polypyrrole-decorated Ag-TiO₂ nanofibers exhibiting enhanced photocatalytic activity under visible-light illumination, *Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 6201–6207.
- [16] I. Das, N. Goel, S.K. Gupta, N.R. Agrawal, Electropolymerization of pyrrole: dendrimers, nano-sized patterns and oscillations in potential in presence of aromatic and aliphatic surfactants, *J. Electroanal. Chem.* 670 (2012) 1–10.
- [17] I. Das, N. Goel, N.U. Agrawal, S.K. Gupta, Growth patterns of dendrimers and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole using mono- and mixed surfactants, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 12888–12896.
- [18] N. Malik, R. Wiwattanapatapee, R. Klopsch, K. Lorenz, H. Frey, J.W. Weener, E. W. Meijer, W. Paulus, R. Duncan, Dendrimers: relationship between structure and biocompatibility in vitro, and preliminary studies on the biodistribution of I-125-labelled polyamidoamine dendrimers in vivo (vol. 65 pg 133, 2000), *J. Controlled Release* 68 (2000) 299–302.
- [19] C.C. Lee, J.A. MacKay, J.M.J. Frechet, F.C. Szoka, Designing dendrimers for biological applications, *Nat. Biotechnol.* 23 (2005) 1517–1526.
- [20] S. Sirohi, T.P. Sharma, Bandgaps of cadmium telluride sintered film, *Opt. Mater.* 13 (1999) 267–269.
- [21] V. Shaktawat, N. Jain, R. Saxena, T.P. Sharma, Electrical conductivity and optical band gap studies of polypyrrole doped with different acids, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 9–7 (2007) 2130–2132.
- [22] N. Ghobadi, Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure, *Int. Nano Lett.* 3 (2) (2013) 1–4.
- [23] J. Hazarika, A. Kumar, Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (SDS) micellar solutions, *Synth. Met.* 175 (2013) 155–162.
- [24] D.X. Han, Y. Chu, L.K. Yang, Y. Liu, Z.X. Lv, Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles, *Colloids Surf. A* 259 (2005) 179–187.
- [25] J. Upadhyay, A. Kumar, Structural, thermal and dielectric studies of polypyrrole nanotubes synthesized by reactive self degrade template method, *Mater. Sci. Eng. B-Adv.* 178 (2013) 982–989.
- [26] S.X. Xing, G.K. Zhao, Morphology, structure, and conductivity of polypyrrole prepared in the presence of mixed surfactants in aqueous solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 1987–1996.
- [27] Y. Ma, J.-nian Yao, Photodegradation of rhodamine B catalyzed by TiO₂ thin films, *J. Photochem. Photobiol. A* 116 (1998) 167–170.
- [28] P. Wilhelm, D. Stephan, Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres, *J. Photochem. Photobiol. A* 185 (2007) 19–25.

Photocatalytic Activity of ZnO Composites Against Rhodamine B and Rhodamine 6G

Keyte Nayara da S. Nascimento, Mário César A. de Oliveira, Patricia S. Oliveira, Ericleiton R. Macedo, and Helinando P. de Oliveira*

Laboratory of Impedance Spectroscopy and Organic Materials, Institute of Materials Science, Federal University of Sao Francisco Valley, Juazeiro 48902-300, Brazil

(Received June 17, 2015; Revised August 28, 2015; Accepted September 3, 2015)

Abstract: The development of nanostructures based on interaction of organic matrix and metal oxide particles (such as polypyrrole/zinc oxide composites) introduces interesting advantages due to synergistic/complementary photocatalytic activity of resulting material. Particularly, the available high surface area of resulting composite contributes with minimal aggregation of metal oxide nanoparticles and reduces the electron/hole pair recombination rate (if applied as a photocatalyst). Results indicate that superior performance is detected for composite of polypyrrole/zinc oxide applied in the photodegradation of rhodamine B and rhodamine 6G in comparison with degradation established by colloidal photocatalyst (surfactant/zinc oxide/dye). Progressive cleavage of organic dye molecule takes place in substitution to typical N-deethylation process.

Keywords: Rhodamine B, Rhodamine 6G, Photodegradation, Heterogeneous photocatalysis

Introduction

The strong development of industry has been accomplished by environmental problems such as air and water pollution. As a consequence, treatment of wastewater represents a prerequisite for prevention of harmful effects.

Typical separation of pollutants from water is provided by conventional techniques such as precipitation, coagulation, electrocoagulation and adsorption. In this direction, conventional semiconductors such as ZnO provide effective and large-scale degradation due to their characteristic oxidative reactions [1].

Basic mechanisms of photocatalytic degradation are based on interaction of semiconductor with light: photons with energy equal or superior than band gap of semiconductor are absorbed and promote electrons from valence band to the conduction band. As a result, population of photogenerated electrons is established at conduction band and corresponding number of holes in the valence band. Two different steps follow this process: the recombination of electrons/holes and generation of radicals. The recombination contributes with resulting photoluminescence of material while the migration of photogenerated species in direction to surface of semiconductor provokes the trapping of electrons (by oxygen) and holes (by surface hydroxyl species) which results in the generation of strong radical $\cdot\text{OH}$ applied in the degradation of organic pollutants [1].

The photoluminescence competes with photocatalytic activity due to the negative influence of electron-hole pair recombination on radical generation rate. In order to circumvent this limitation, the development of semiconductor nanostructures

has been attracting attention in the literature due to the superior surface-to-volume ratio. However, semiconductor nanoparticles tend to aggregate during photocatalysis. The immobilization of nanoparticles represents an interesting procedure in order to avoid aggregation, which affects the electron-hole recombination rate [2].

Zinc oxide and titanium dioxide represent two potential candidates for application as active photocatalysts [3,4] due to their high photosensitivity, low toxicity and long stability. However, the high band gap (3.37 eV of ZnO and 3.2 eV of TiO_2) represents a limitation for use as photocatalysts, due to the restriction of ultra-violet range of solar energy (UV radiation is limited to about 4 % of solar spectrum). As a consequence, these particles are practically transparent to visible light (absorption of photons is limited to UV region of solar light).

The development of ZnO- and TiO_2 -based photocatalysts activated by visible light requires different strategies for semiconductor surface modification such as creation of polar surfaces and doping with metal nanoparticles and carbon allotropes [5].

Recent work developed in our group introduced a new photocatalytic nanoenvironment (premicelles of sodium dodecyl sulphate and semiconductor) applied as a typical colloidal device for photocatalysis [6,7]. Colloidal photocatalyst provides surface modification and posterior improvement in the photocatalytic activity of titanium dioxide due to the absorption of photons in the UV and visible region. As a result, excitation with visible light spectrum provides strong blue shift in the characteristic peak of rhodamine B during initial minutes of excitation (sequence of de-ethylation process established during 10 min). Typical disadvantage of photocatalytic process due to the colloidal photocatalyst has

*Corresponding author: helinando.oliveira@univasf.edu.br

been associated to separation of residues of reactants from water.

On the other side, the association of inorganic/organic material provides adequate synergistic or complementary behavior of components resulting in improved physical properties [8]. Polypyrrole represents a strong candidate for application as polymeric support due to the superior electrical response, high environmental (air and thermal) stability and facile synthesis [8-11], providing different applications such as production of electrodes, supercapacitors, biosensors and so on [10].

The use of polymeric composites as photocatalysts introduces an alternative for minimization in the dispersion of residues in treated wastewater associated with additional advantages such as high surface area and available sites for semiconductor incorporation. The association of titanium dioxide and polypyrrole has been previously reported for degradation of rhodamine B in aqueous solution [12,13].

The interaction of polypyrrole and semiconductor nanoparticles provides reduced pseudoband gap for resulting composite, allowing the absorption of photons in the visible region. It is a consequence of energetic coupling established by lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of polypyrrole and conduction band of TiO₂. The disposition of bands contributes with subsequent improvement in the absorption of photons in the visible region [14]. In particular, the interaction between polypyrrole and zinc oxide has been explored in different applications, such as production of coating for minimization in the corrosion effects [10]. If applied as a photocatalyst, a pre-requisite for adequate charge transfer is the high degree of adsorption of organic molecules on surface of semiconductor nanoparticles which affects the hole transfer after the electron-hole separation due to the light irradiation.

In this work, we have compared the activity of colloidal photocatalysts and branched polypyrrole loaded with zinc oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of rhodamine B and rhodamine 6G. Absorbance and fluorescence of residues were measured as a function of time of light irradiation, allowing the determination of kinetics of photodegradation.

Experimental

Materials

Rhodamine B, rhodamine 6G, sodium dodecyl sulphate (SDS), cetyl trimethylammonium (CTAB), sodium dodecylbenzenesulfonate (DBSA) and zinc oxide were purchased from Aldrich and used as received. Pyrrole (Aldrich) was distilled before the use.

Synthesis

Composites of branched polymeric matrix decorated with zinc oxide nanoparticles were synthesized from a typical

electrochemical polymerization procedure established in the interface air/aqueous solution in a reactor (beaker containing an aluminum circular cathode of 25 mm in parallel with a metal wire at interface air/water). The solution for polymerization is prepared from inclusion of 300 mM of CTAB and 50 mM of DBSA which are stirred until complete solubilization in 17-m^l of milli-Q water followed by dispersion of 0.02 g/l of zinc oxide. 250 mM of pyrrole is added to the solution and an external voltage of 9 V is applied between electrodes allowing the electrochemical synthesis of branched polypyrrole in a fixed interval of 1 h. Resulting material is washed with milli-Q water for surfactant elimination.

Colloidal photocatalysts were prepared according corresponding procedure reported in Refs. [6,7] in which semiconductor (ZnO powder (0.02 g/l)) and 5 mM of sodium dodecyl sulphate are dispersed in milli-Q water in the presence of 1 mM of dye under analysis.

Photodegradation

Composite of Polypyrrole - ZnO Photocatalyst - Type I

Experimental setup applied in the study of photodegradation [7,12] is composed by a reactor (50-m^l beaker) containing 5-m^l of aqueous solution with a standard concentration of dye (1mM) followed by introduction of 14 mg of composite. Excitation provided by a halogen light (spectrum described in Ref. [7]) is established with disposition of source from 30 cm of solution in order to provide invariance in the temperature of solution during experiment.

Colloidal Photocatalyst - Type II

Aqueous solution containing 1 mM of dye under consideration incorporates 0.02 g/l of zinc oxide and 5 mM of sodium dodecyl sulphate and kept under intense stirring until complete dispersion of components. After complete adsorption/desorption equilibrium of dye on semiconductor surface, continued light irradiation is established using corresponding experimental setup, as previously reported.

Characterization

Absorbance data were provided by spectrophotometer Hach DR5000, photoemission was performed in a spectrofluorimeter ISS-PC1. Structure of resulting material was analyzed from FTIR spectrum using an IR Prestige – 21 Fourier Transform Infrared Spectrometer Shimadzu, X-ray diffraction pattern was performed using a X-ray diffractometer Equinox 1000 while images of scanning electron microscopy were performed using a Tescan Vega 3 SEM with accelerating voltage of 20 kV. Zeta potential of solutions was determined using a Zetasizer Nano ZS90 Malvern.

Results and Discussion

The dispersion of ZnO nanoparticles in water is characterized by low stability (Zeta Potential of (-23±7) mV which results in progressive precipitation of particles as a function of time.

On the other side, the aqueous solution of CTAB+DBSA has a Zeta Potential of (-105 ± 13) mV. The resulting dispersion of ZnO particles in CTAB+DBSA aqueous solution returns an intermediate value of Zeta Potential (-104 ± 14) mV. This value confirms that reasonable degree of stability is reached for dispersion of semiconductor nanoparticles in colloidal solution which contributes with adequate condition for semiconductor incorporation during electrochemical polymerization of polypyrrole. Due to the cationic behavior of polypyrrole, electrostatic interaction between synthesized polymeric chains and semiconductor nanoparticles can be established as a primary source of interaction for semiconductor incorporation.

Structural Characterization

The electrochemical synthesis of zinc oxide-decorated branched polypyrrole results in a material with high surface area, structured as microscopic grains with dispersion of

zinc oxide particles, as shown in the images of Figure 1. The EDX data confirms the dispersion of zinc along grains, as expected. Two different types of structures can be visualized from images: the typical morphology of branched polypyrrole electrochemically synthesized and small aggregates of polymeric chains around microscopic structures. Overlaid EDX data confirm that in both situations a reasonable degree of homogeneity of ZnO nanoparticles on polymeric structures is established.

FTIR of resulting samples (shown in the Figure 2) confirms the presence of pyrrole due to the peaks at 1547 cm^{-1} relative to C=C stretching vibration, 1460 cm^{-1} assigned to C-N stretching vibration and 1039 cm^{-1} relative to the C-H in-plane vibration band [15-18]. Peak at 3460 cm^{-1} is due to the O-H species in resulting powder. Peak at 766 cm^{-1} has been attributed to the ZnO stretching modes [19].

XRD data of resulting samples (branched PPy+ZnO) is characterized by a composition of response of both materials,

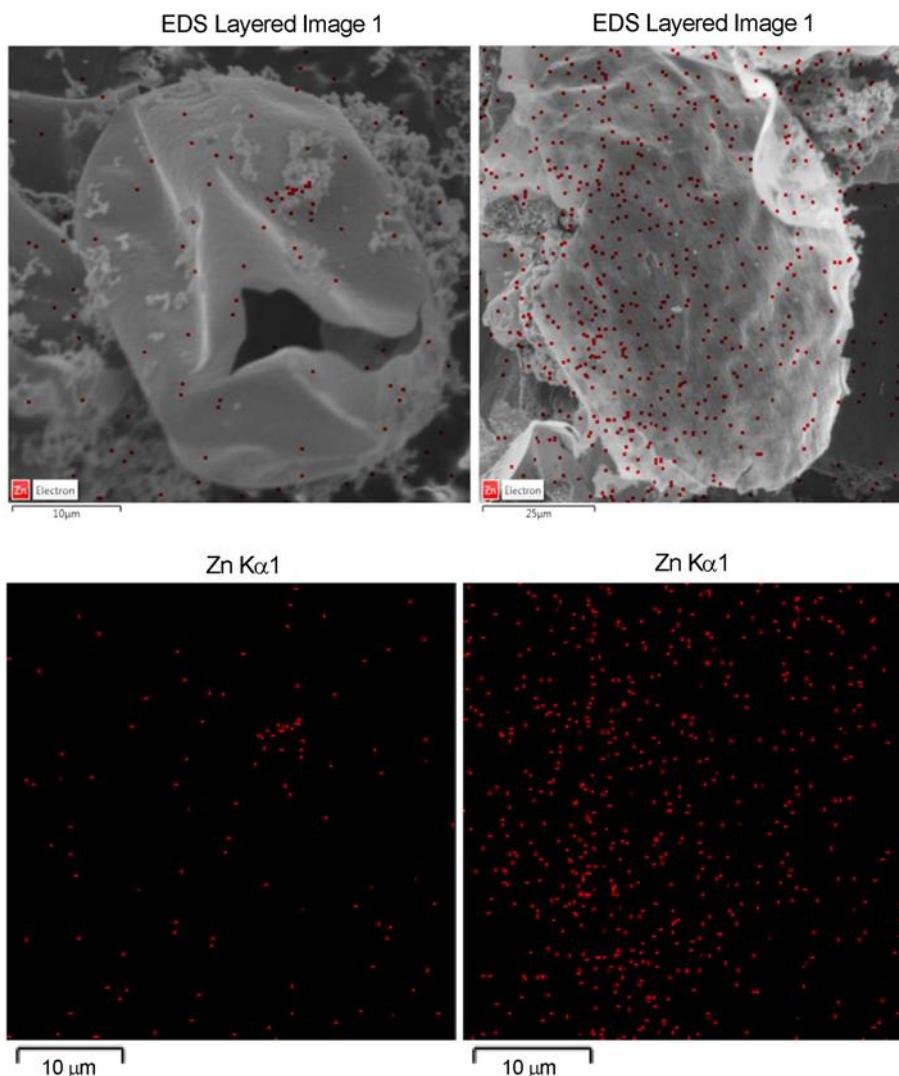


Figure 1. SEM of resulting composite of branched polypyrrole/ZnO and corresponding EDX indicating the incorporation of zinc in matrix.

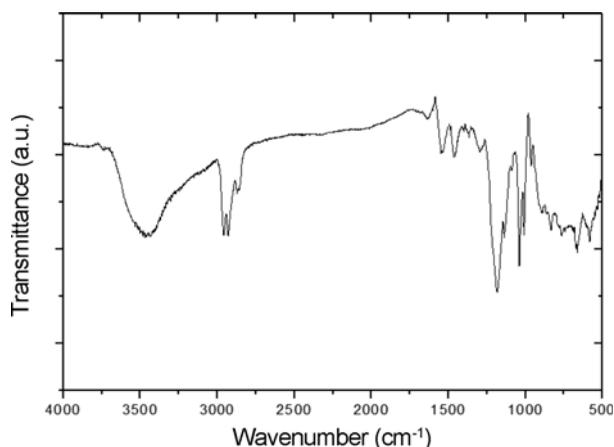


Figure 2. FTIR of composite (branched PPy/ZnO).

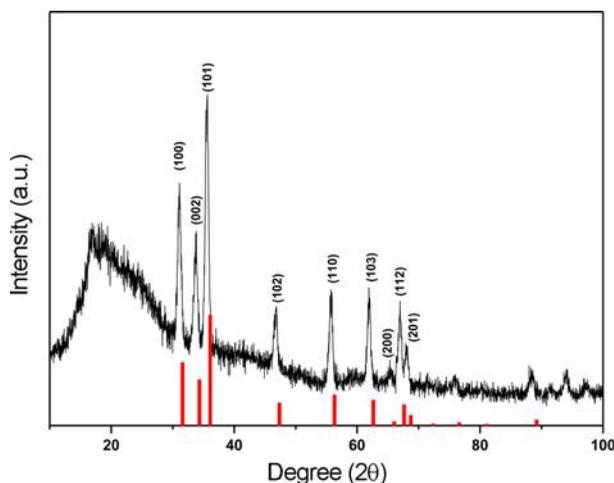


Figure 3. X-ray diffraction of composite (branched PPy+ZnO).

as shown in the Figure 3. A broad peak around $2\theta=20^\circ$ is assigned to the amorphous phase of pure polypyrrole [20] in association with sharp peaks corresponding to the crystalline phase of ZnO, described in the Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) card No. 89-1397.

Characterization techniques corroborate the hypothesis that zinc oxide is conveniently incorporated in polymeric matrix. Based on this information, we have explored the influence of light on photocatalytic activity of resulting material (devices type I and type II).

Photodegradation Analysis

Typical degradation of rhodamine B is established by two different pathways: cleavage of whole conjugated chromophore and N-deethylation [21]. Cleavage is associated with invariance in the main absorbance peak position followed by progressive decrease in the intensity. N-deethylation of rhodamine B is characterized by steps of successive blue shift in the absorbance peak of photodegraded dye, in which

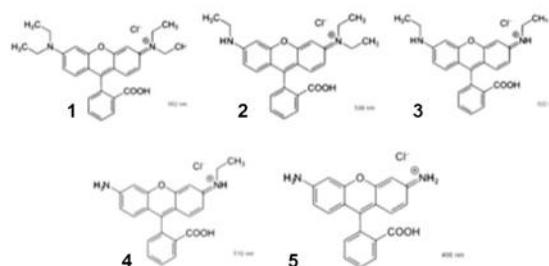
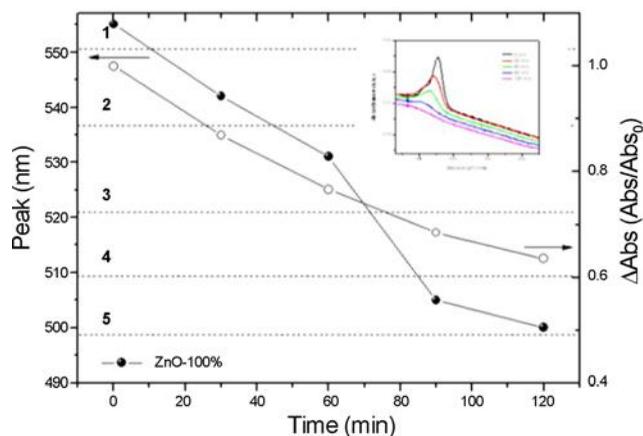


Figure 4. Δ_{abs} (Abs/Abs₀) versus irradiation time (hours) and peak position (nm) versus irradiation time. In the inset is shown the absorbance spectrum and corresponding wavelength shift related with configuration 1, 2, 3, 4 and 5 of degraded rhodamine B molecules.

five different levels are associated with different stage of photodegradation [21]. Characteristic peak of rhodamine B at 554 nm is progressively shifted to 539 nm (N,N,N'-Triethylrhodamine), 522 nm (N,N'-Diethylrhodamine), 510 nm (N-Ethylrhodamine) and 498 nm (Rhodamine).

According results shown in the Figure 4, under action of colloidal photocatalyst (premicelles of SDS in the presence of ZnO nanoparticles and dye) and continuous light irradiation, complete process of N-deethylation of rhodamine B is established after 120 min.

This process is induced by colloidal photocatalyst under influence of light, as indicated by shift in the peak of dye from 555 nm to 500 nm.

Maximum in the rate of N-deethylation rate takes place after 1 hour of light incidence from conversion of N,N'-diethylrhodamine (molecule 3) to rhodamine (molecule 5) in a corresponding interval of time of 30 minutes.

Rhodamine molecules (resulting from reaction) present decrease of 36.5 % in the intensity of characteristic peak after 2 h of light incidence in comparison with rhodamine B molecules.

Corresponding procedure was established for degradation of rhodamine B in the presence of PPy/ZnO composite (as shown in the Figure 5).

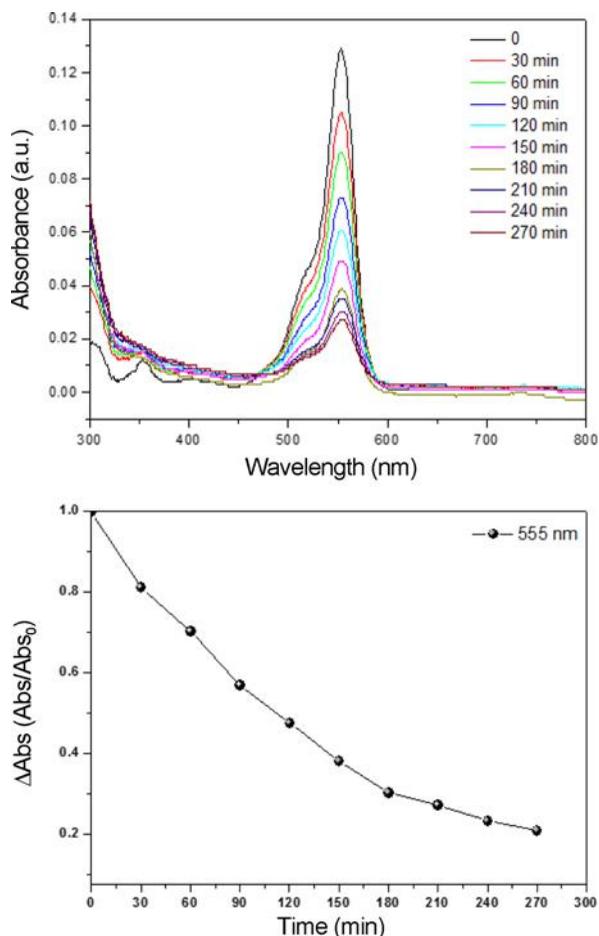


Figure 5. (a) Absorbance spectrum of rhodamine B during photocatalytic degradation established by composite of polypyrrole/zinc oxide and (b) Δ_{abs} (Abs/Abs_0) versus irradiation time (min).

Two relevant aspects need to be reported from these results:

- The negligible shift in the characteristic peak of residues indicates that degradation takes place without additional step of N-deethylation (previously observed in the photodegradation provided by colloidal system). It is a strong indication that direct cleavage dominates the competition.
- Another important aspect to be reported is relative to the characteristic time for photobleaching of dye: 80 % of peak at 555 nm disappears after 4.5 h of light incidence, which characterizes reasonable improvement in terms of photocatalytic activity for photocatalyst of type I.

Corresponding emission of residues of rhodamine B (see Figure 6) during photodegradation confirms previous observation:

- A new emission peak at lower wavelength is created after continuous irradiation of sample, confirming that population of residual molecules (rhodamine-molecule 5 in Figure 4) tends to increase. The migration of emission

peak from rhodamine B to residues of dye confirms the N-deethylation provided by colloidal photocatalyst.

Continuous reduction in the emission followed by negligible shift in the peak position is observed in the response of solution exposed to light in the presence of composite-photocatalyst type I (as shown in the Figure 7). The absence of a secondary peak in the 3-D map confirms that photo-generated species have no optical activity and N-deethylation is substituted by a more efficient process of cleavage of dye molecules.

The use of colloidal photocatalyst based on zinc oxide against rhodamine 6G returns negligible activity after continuous excitation with white light. On the other side, the effective action of PPy/ZnO composite against rhodamine 6G (shown in the Figure 8) returns a strong reduction in the characteristic peak of dye and corresponding reduction of 90 % in the absorbance.

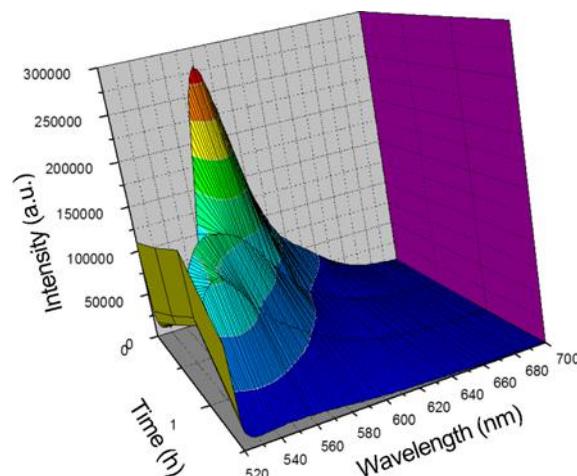


Figure 6. Emission of rhodamine B residues as a function of time of excitation (actuation of colloidal photocatalyst).

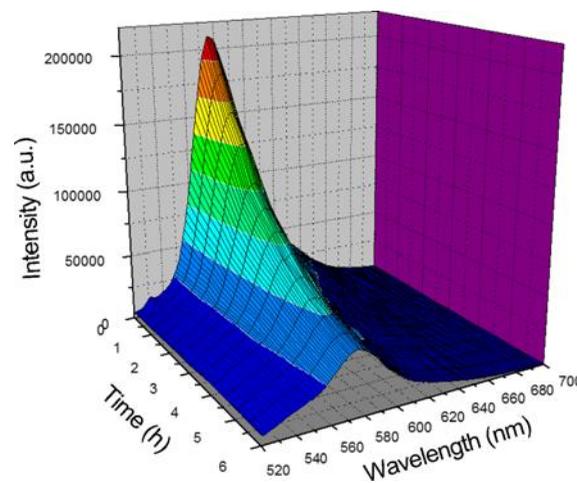


Figure 7. Emission of rhodamine B residues as a function of time of excitation (actuation of composite PPy/ZnO as a photocatalyst).

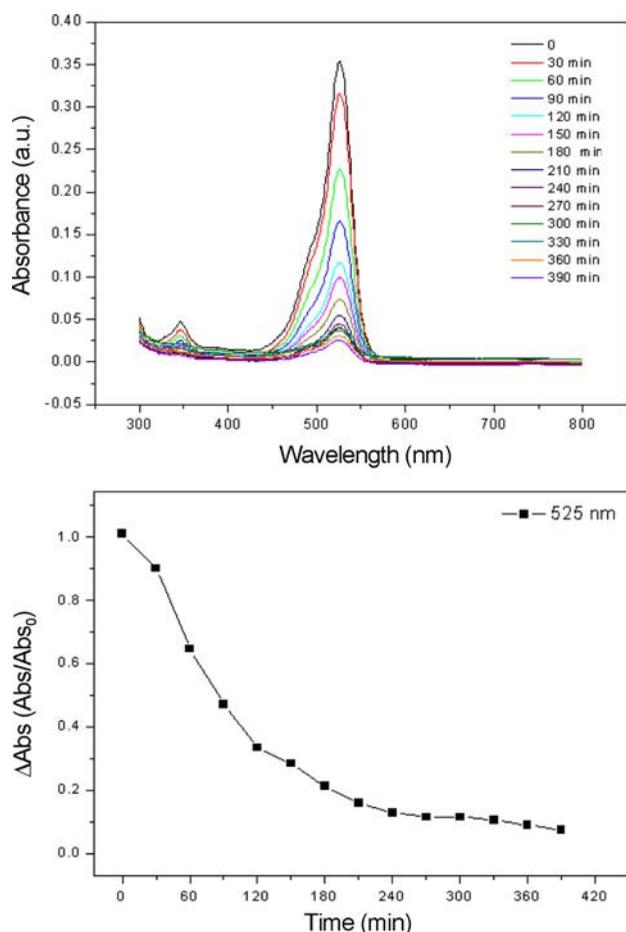


Figure 8. (a) Absorbance spectrum of rhodamine 6G during photocatalytic degradation established by composite of polypyrrole/zinc oxide and (b) Δ_{abs} (Abs/Abs₀) versus irradiation time.

The invariance in the characteristic peak position of dye emission in association with progressive decrease in the peak intensity act as a strong evidence that photocatalyst contributes with cleavage of dye molecules. Corresponding emission spectra (shown in the Figure 9) show that peak position remains the same as a function of time while the intensity tends to decrease, result of strong radical generation and subsequent degradation of dye dispersed in aqueous solution. The degradation rate reaches a maximum after the first hour of light incidence. No additional fluorescent species are generated during overall photodegradation process.

In spite of fast photocatalytic action provided by colloidal photocatalyst (surfactant/zinc oxide/dye), the photodegradation is restricted to the de-ethylation of rhodamine B and no action was registered against rhodamine 6G. On the other side, the incorporation of zinc oxide powder on porous of highly branched matrix of polypyrrole results in a composite with profound photocatalytic activity which is not restricted to the N-deethylation but mainly to the cleavage of both dyes (rhodamine B and rhodamine 6G).

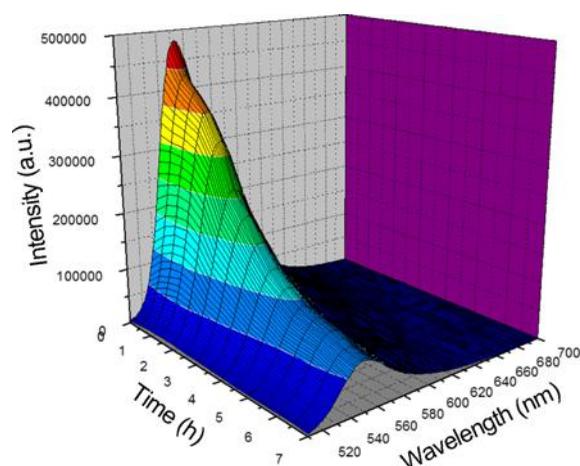


Figure 9. Fluorescence spectrum of rhodamine 6G residues as a function of time of light irradiation in the presence of composite of PPy/ZnO photocatalyst.

In this direction, the association of different photocatalysts (type I and II) applied in the photodegradation of organic dyes can be explored as a potential method for combined action of fast N-deethylation (provided by colloidal dispersion – photocatalyst type II) followed by cleavage of dyes (composite PPy/ZnO – photocatalyst type I) in a scale of time of hours.

Conclusion

The effective action of PPy/ZnO against rhodamine 6G and rhodamine B confirms that polymeric photocatalyst provides the adequate electron – hole separation followed by minimal recombination rate applied in the optimal generation of strong radical for subsequent degradation of dyes.

The fast N-deethylation provided by colloidal photocatalyst can be used during overall process of degradation of specific dyes as a previous step followed by photocatalytic action of PPy/ZnO agent, providing association of N-deethylation and cleavage of dye molecules in a more complete process of dye degradation.

Acknowledgment

The authors wish to thank CNPq, FAPESB, FACEPE and CAPES for financial support.

References

1. Y. L. Lai, M. Meng, Y. F. Yu, X. T. Wang, and T. Ding, *Appl. Catal. B - Environ.*, **105**, 335 (2011).
2. Q. Hui, J. Ye, N. Li, and J. Xiong, *Fiber. Polym.*, **15**, 1648 (2014).
3. M. Ahmad, E. Ahmed, Z. L. Hong, W. Ahmed, A. Elhissi, and N. R. Khalid, *Ultrason. Sonochem.*, **21**, 761 (2014).

4. A. Kocakuşakoğlu, M. Dağlar, M. Konyar, H. C. Yatmaz, and K. Öztürk, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 2845 (2015).
5. R. C. Pawar, D. H. Choi, J. S. Lee, and C. S. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **151**, 167 (2015).
6. E. G. L. Oliveira, J. J. Rodrigues, and H. P. de Oliveira, *Chem. Eng. J.*, **172**, 96 (2011).
7. E. R. Macedo, L. De Boni, L. Misoguti, C. R. Mendonça, and H. P. de Oliveira, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **392**, 76 (2011).
8. M. A. Chougule, S. Sen, and V. B. Patil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, E541 (2012).
9. M. A. Chougule, D. S. Dalavi, S. Mali, P. S. Patil, A. V. Moholkar, G. L. Agawane, J. H. Kim, S. Sen, and V. B. Patil, *Measurement*, **45**, 1989 (2012).
10. Y. Q. Chen, Z. W. Zhao, and C. X. Zhang, *Synth. Met.*, **163**, 51 (2013).
11. M. Q. He, L. L. Bao, K. Y. Sun, D. X. Zhao, W. B. Li, J. X. Xia, and H. M. Li, *Express Polym. Lett.*, **8**, 850 (2014).
12. E. R. Macedo, P. S. Oliveira, and H. P. de Oliveira, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **307–308**, 108 (2015).
13. A. H. P. de Oliveira and H. P. de Oliveira, *Polym. Bull.*, **70**, 579 (2013).
14. Y. C. Yang, J. W. Wen, J. H. Wei, R. Xiong, J. Shi, and C. X. Pan, *ACS Appl. Mater. Interface*, **5**, 6201 (2013).
15. J. Hazarika and A. Kumar, *Synth. Met.*, **175**, 155 (2013).
16. D. X. Han, Y. Chu, L. K. Yang, Y. Liu, and Z. X. Lv, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **259**, 179 (2005).
17. J. Upadhyay and A. Kumar, *Mater. Sci. Eng. B-Adv.*, **178**, 982 (2013).
18. S. X. Xing and G. K. Zhao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1987 (2007).
19. R. N. Gayen, K. Sarkar, S. Hussain, R. Bhar, and A. K. Pal, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **49**, 470 (2011).
20. M. Babazadeh, F. R. Gohari, and A. Olad, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 1922 (2012).
21. Y. Z. Fan, G. P. Chen, D. M. Li, Y. H. Luo, N. Lock, A. P. Jensen, A. Mamakhel, J. L. Mi, S. B. Iversen, Q. B. Meng, and B. B. Iversen, *Int. J. Photoenergy*, **2012**, Art. Id. 173865 (2012).



Antibacterial behavior of polypyrrole: The influence of morphology and additives incorporation



Fernando A.G. da Silva Jr.^a, Jefferson C. Queiroz^a, Ericleiton R. Macedo^{a,b}, Antonio W.C. Fernandes^a, Naiana B. Freire^a, Mateus M. da Costa^a, Helinando P. de Oliveira^{a,*}

^a Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco, 48902-300 Juazeiro, Bahia, Brazil

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Petrolina, 56302-320, Pernambuco, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 December 2015

Received in revised form 12 January 2016

Accepted 26 January 2016

Available online 28 January 2016

Keywords:

Polymer composites

Antibacterial activity

Polypyrrole

Nanocomposite

ABSTRACT

The antibacterial behavior of polypyrrole (PPy) depends on a diversity of structural parameters such as surface area, aggregation level and additives (metal nanoparticles) incorporation. This paper summarizes the influence of different preparation procedures of PPy on action of resulting antibacterial composite against *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumoniae*. The bactericidal action has been assigned to morphology (size of polypyrrole nanoparticles). The electrostatic interaction established between polymer nanoparticles and bacteria provokes the bacterial cell death and returns advantages in comparison with conventional composites of polypyrrole decorated with metal nanoparticles.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Conducting polymers (such as polypyrrole – PPy and polyaniline – PANI) have been progressively applied as photocatalyst [1], chemical sensor [2], mechanical actuator [3], optical device [4], electrochemical supercapacitors [5,6] and bactericidal agents [7–9].

An important aspect to be reported (relative to the antibacterial activity of PPy) concerns to the oxidative polymerization of CPs: positive charges are formed for each three to five monomers along backbone chain of polypyrrole. As consequence, strong electrostatic interaction is established with oppositely charged species, such as bacterial cell wall [7,8].

Five steps follow the electrostatic adherence of PPy on negatively charged bacteria: the adsorption of PPy on cell surface; diffusion of nanoparticles along cell wall; binding of nanoparticles with cytoplasmic membrane; leakage of intracellular components and release of K⁺ ions – death of bacteria.

In spite of inertness of silver in metallic state, ionized silver is highly reactive, providing structural changes in bacterial cell wall due to the high affinity of silver towards sulfur and phosphor [9]. As consequence, penetrating nanoparticles react with sulfur-containing aminoacids disposed on cell membrane, which leads to inhibition of enzyme function

[10]. Phosphor moieties of DNA interact with silver ions (Ag⁺ released from nanoparticles) provoking inactivation of DNA replication. If applied as bactericidal agent against *E. coli*, silver ions inhibit the uptake and release of phosphate from cells [11].

Different strategies provide adequate metal incorporation in polymer, such as synthesis of nanowires, nanotubes and nanoparticles [12] and more complex structures (such as branched polymeric support) [13], characterized as effective antimicrobial surface coating.

Babu et al. [14] proposed the synthesis of polypyrrole/silver nanocomposite on cotton fabric from chemical polymerization of polypyrrole using nitrate as oxidant. Liu et al. [15] reported a two-step procedure in which silver (electrochemically deposited on surface of gold electrode) is covered by polypyrrole. Alqudami et al. [16] described the synthesis of PPy/Ag nanocomposites by a two-step electrochemical procedure in which the synthesis of polypyrrole is followed by deposition of silver nanoparticles on resulting polymeric composite. Dallas et al. [17] reported an alternative method using interfacial polymerization of PPy/Ag composites by dispersion of pyrrole in chloroform and AgNO₃ in aqueous phase followed by polymerization induced by oxidant (Fe(III)). Yang et al. [18] reported the photopolymerization of silver/polypyrrole core/shell nanoparticles under UV radiation in the presence of a stabilizer (poly(vinyl pyrrolidone)). The electrostatic interaction between silver nanoparticles and PPy is followed by injection of electrons into unoccupied states of electronic structure of polypyrrole [16].

Moreover, the incorporation of silver nanoparticles in polymeric chains provides the association of two important mechanisms: i) The

* Corresponding author.

E-mail address: helinando.oliveira@univasf.edu.br (H.P. de Oliveira).

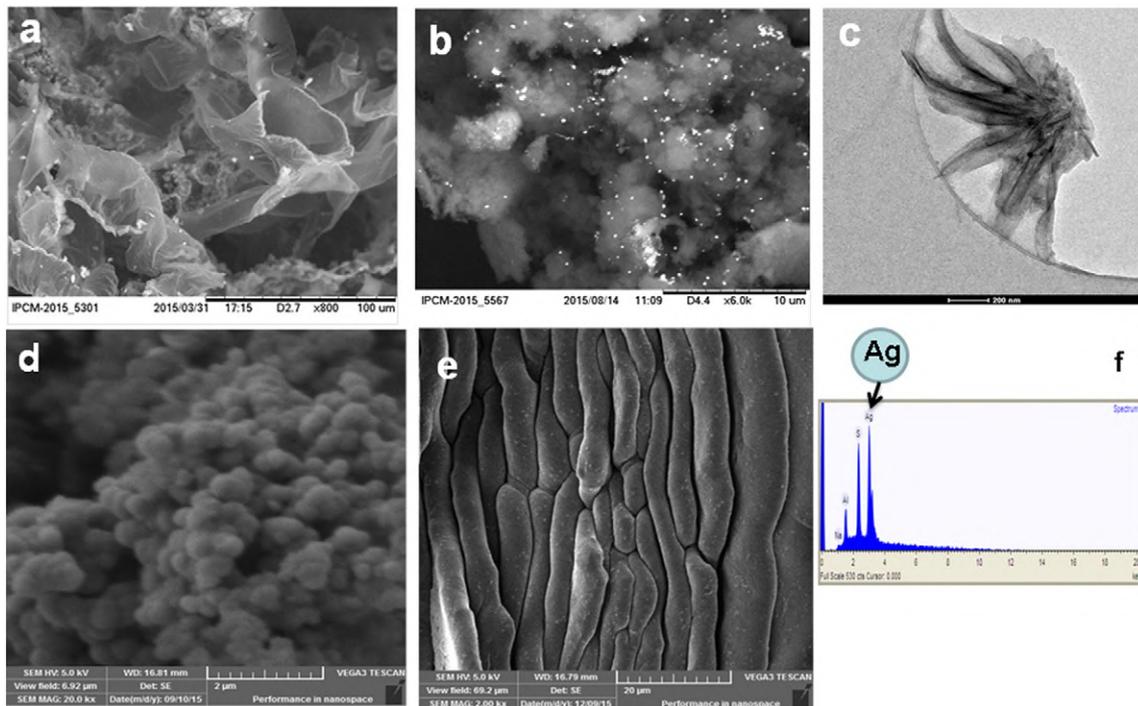


Fig. 1. SEM of branched polypyrrole (#1) (a), branched PPy + Ag nanocomposite (#1.1) (b), TEM of branched PPy (#1) (c), SEM of conventional PPy (#2) (d), SEM of colloidal PPy (#4) (e) and EDX of sample #1.1 (f).

capture of negatively charged bacteria from polymeric film and ii) leakage of intracellular components due to the creation of pores on cell wall as a consequence of nanoparticles penetration.

In spite of interesting properties, nanoparticles aggregation reduces the bactericidal potential of material, due to the requirement of available surface area for interaction with cell walls. Combined action of conducting

polymers and silver NPs reduces the degree of agglomeration, with important consequence on surface area of active sites. Then, the competition established between polymeric morphology and aggregation degree of silver nanoparticles represents an important topic for investigation.

In this work, different methods of chemical polymerization were explored in order to evaluate their influence on morphology of resulting

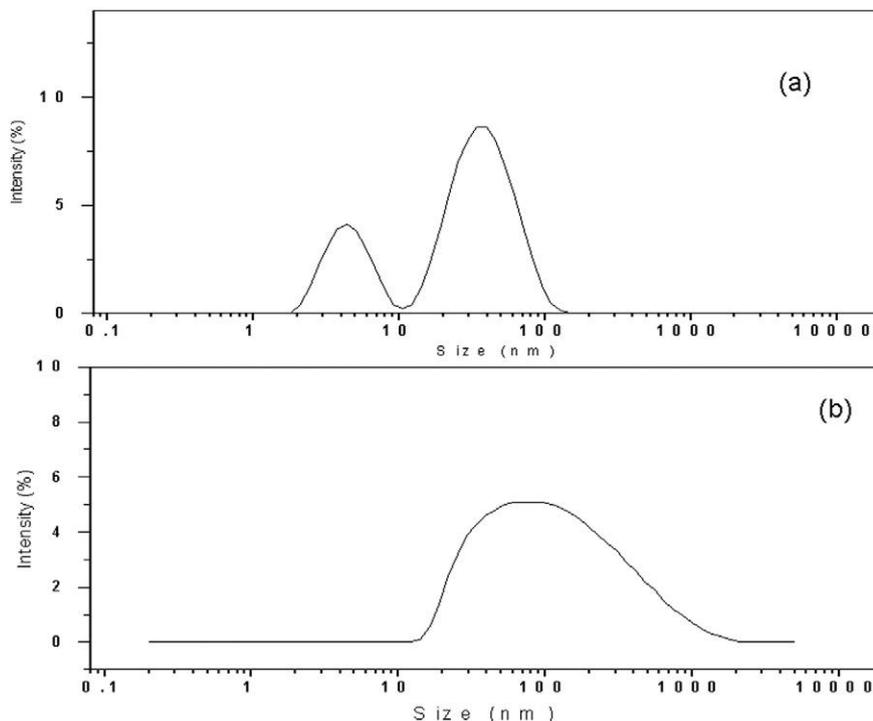


Fig. 2. Distribution of size of silver nanoparticles (a) and highly soluble PPy (b).

composite and bactericidal activity. Five experimental systems were synthesized:

System #1 and #1.1 – Branched PPy and branched PPy/Ag nanocomposite;

System #2 – Conventional PPy;

System #3 – Highly soluble PPy;

System #4 – PPy/Ag colloid.

Resulting polymer composites were investigated as active bactericidal materials against *E. coli*, *S. aureus* and *K. pneumoniae*. Inhibition zones, minimum inhibitory concentration (MIC) and time-kill assays were performed in order to establish the most adequate structure to be applied as bactericidal agent.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

Cetyl trimethylammonium bromide – CTAB (Aldrich), sodium dodecylbenzenesulfonate – DBSA (Aldrich), sodium dodecyl sulfate – SDS (Aldrich), poly (vinyl alcohol), ammonium persulfate, sodium citrate (Aldrich) and silver nitrate (Aldrich) were used as received while pyrrole (Aldrich) was distilled before the use. The morphology of different polypyrrole viz. (systems #1, #1.1, #2, #3 and #4) were analyzed by scanning electron microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis (Hitachi TM1000 and Vega 3 Tescan). Images from transmission electron microscopy (TEM) were obtained from deposition of composite on the surface of carbon coated using 400 mesh cooper grids at an accelerating voltage of 200 kV in a Tecnai G2 Spirit microscope (FEI) equipped with CCD camera.

The structure of material was characterized by Fourier transform infrared spectrum (KBr method) using an IR Prestige-21 Fourier transform infrared spectrometer Shimadzu. XRD diffraction pattern was performed on a DRX Equinox 1000 – Inel. Size of nanoparticles and zeta-potential were measured in a Zetasizer Nano-ZS90 Malvern. Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area measurements were performed by Micromeritics ASAP 2420 surface area analyzer.

2.2. Synthesis

2.2.1. Branched polypyrrole (#1) and branched PPy/Ag nanocomposite (#1.1)

2.2.1.1. Synthesis of silver nanoparticles. The preparation of silver nanoparticles followed the procedure described by Lee et al. [19]: 90 mg of silver nitrate is dissolved in 500 mL of milli-Q water at 96 °C under continuous stirring. For reduction of silver, 10 mL of aqueous solution at 1% of sodium citrate is added to previous solution, which is kept under intense stirring at 96 °C during additional 1 h.

2.2.1.2. Branched polypyrrole (#1). 300 μM of CTAB and 50 mM of DBSA were introduced in 100 mL of milli-Q water and kept under continuous stirring until complete dissolution of surfactants. After this step, 250 mM of pyrrole was introduced into reactor followed by an additional period of 2 min under intense stirring. 17-mL of resulting solution was transferred to reactor for electrochemical reaction.

Standard cell of reactor is composed by a beaker, an aluminum circular cathode of 25 mm – diameter disposed in parallel with anode (metal wire at air-liquid interface). Electric field from an external source (9 V) is established between electrodes during 10 min, interval in which the fractal growth of polypyrrole takes place [20]. Resulting material was washed several times with milli-Q water and dried at 60 °C during 1 h followed by 6 h at 25 °C and low humidity condition for water elimination.

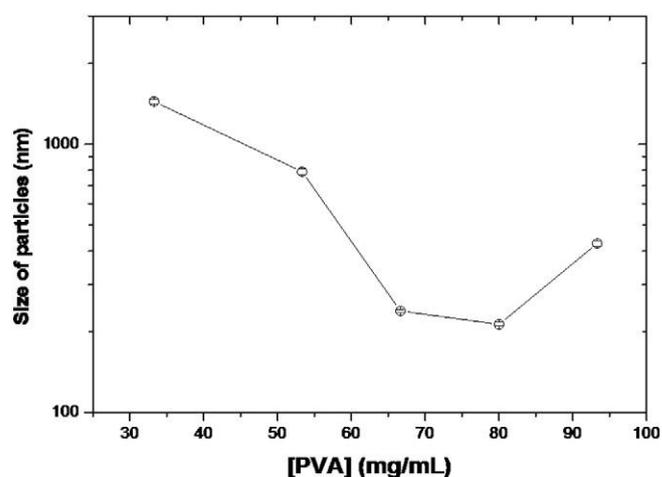


Fig. 3. Dependence of size of particles with relative concentration of stabilizer (PVA).

2.2.1.3. Branched polypyrrole/Ag (#1.1). A similar procedure is established according 2.2.1.2 with substitution of 100 mL of milli-Q water by corresponding 100 mL of colloidal solution of silver nanoparticles.

2.2.2. Conventional polypyrrole (#2)

Polypyrrole was chemically synthesized from dispersion of 0.2 M of pyrrole in ammonium persulfate aqueous solution (0.6 M in 50 mL) which was kept under intense stirring at 8 °C during 1 h. Blackish precipitates were filtered under vacuum and kept at 60 °C for water elimination [21].

2.2.3. Highly soluble polypyrrole (#3)

1.08 g of SDS was immersed in milli-Q water (100 mL) and received 500 μL of pyrrole. Resulting solution was kept under intense stirring during 45 min. An aqueous solution (50 mL) of ammonium persulfate (0.256 g) was slowly dropwised into previous solution and kept under intense stirring during posterior 35 min. Blackish solution was maintained at 4 °C during 24 h [22].

2.2.4. Polypyrrole-silver colloids (#4)

Varying amount of PVA (2.5 g to 7.0 g) was dispersed in 50-mL of milli-Q water and maintained at 80 °C until complete dispersion of polymer in water. 250 μL of pyrrole was dispersed into resulting solution that was kept under intense stirring during 30 min. A second aqueous solution containing 1.22 g of silver nitrate in 25-mL of milli-Q water

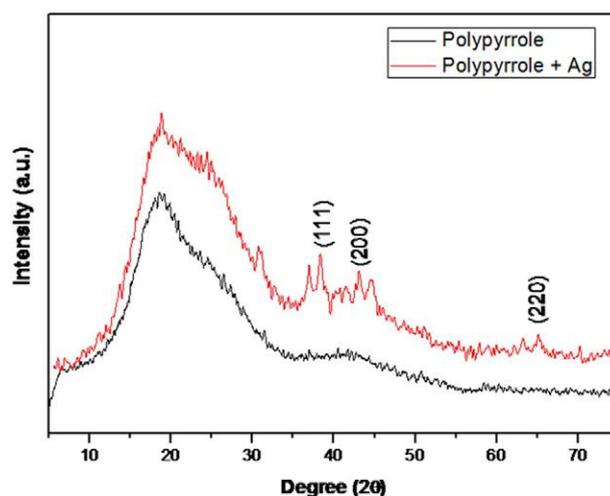


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of neat polypyrrole (sample #1) and polypyrrole + Ag nanocomposite (sample #1.1).

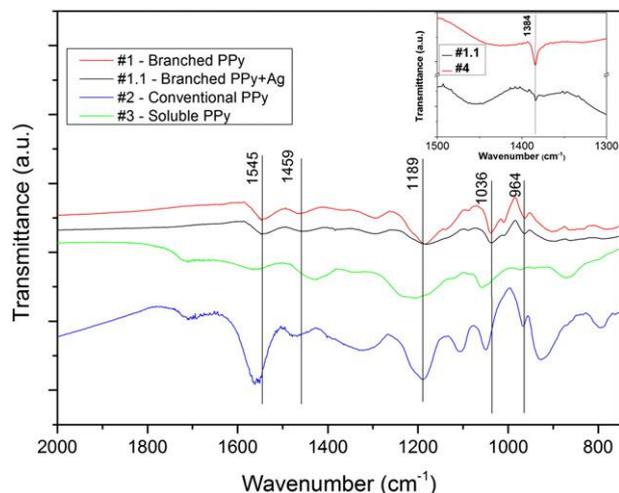


Fig. 5. FTIR spectrum of samples #1 (branched PPy), #1.1 (branched PPy/Ag), #2 (conventional PPy), #3 (highly soluble PPy) and #4 (colloidal PPy in the inset).

was dropwise into PVA + PPy aqueous solution which was kept under magnetic stirring during additional 1 h. After this process, resulting solution was kept under rest at dark condition [23].

2.3. Antibacterial activity tests

Antibacterial activity was determined using agar diffusion method, minimum inhibitory concentration (MIC) and time-kill assays. Tests were performed against gram positive bacteria (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923) and gram negative bacteria (*Escherichia coli* ATCC 25992 and *Klebsiella pneumoniae* ATCC 1388).

For agar diffusions test, bacterial cultures (stock solutions) were kept in nutrient agar at 4 °C from which isolated colonies were selected in order to provide a turbidity of 0.5 in McFarland scale [24,25]. An aliquot of 10 μ L of resulting solution was inoculated on Muller-Hinton agar plates. Pellets of composites (corresponding 50 mg of solid samples #1, #1.1 and #2) were aseptically deposited on the Miller-Hinton agar medium and swabbed with corresponding bacteria. Resulting plates were incubated at 37 °C during 24 h after that inhibition zones were registered.

For MIC determination, the inoculum was fixed in 10⁶ CFU/mL with dispersion of composites in the range of concentration of 4 mg/mL to 31.25 μ g/mL (sequence of two fold dilutions). MIC was defined as the lowest concentration in which no visible growth of bacteria is established in the solution.

For time-kill determination, tubes with 5 mL of TSB and 10⁶ CFU/mL of inoculum received 2 mg/mL of composites (this value corresponds to 2 \times MIC of conventional PPy). Aliquots of 100 μ L were removed at fixed interval of time viz. (1 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min,

180 min and 240 min) and placed onto plate count agar (PCA). Resulting material was maintained at 37 °C during 24 h after that the number of colonies was determined. Killing curves were obtained by plotting of ratio between CFU/mL at time t and CFU/mL at $t = 0$ versus time. Characteristic time-kill was defined as the minimum time of interaction (PPy/inoculum) which returns negligible value for CFU/mL, characterizing effective bactericidal action of polymeric material.

3. Results and discussion

3.1. Morphology

The morphology of branched polypyrrole (system #1) is characterized by distribution of grains intercalated by thin layers of polypyrrole, as shown in the Fig. 1a. The progressive incorporation of silver nanoparticles during fractal growth of polypyrrole results in dispersion of nanoparticles along composite (see Fig. 1b – system #1.1) in which white dots are assigned to silver nanoparticles – confirmed in the EDX data, as shown in the Fig. 1f. Colloidal silver nanoparticles incorporated during chemical polymerization showed a distribution of size with two population of particles (40.7 nm and 4.8 nm – see Fig. 2a) and corresponding zeta-potential of (-41.53 ± 0.70) mV. EDX data confirms that polymeric composite incorporates silver nanoparticles. System #1 is characterized by high surface area (BET surface area of 36.19 m²/g). Corresponding image of TEM (Fig. 1c) demonstrates a flower-like structure for resulting PPy. It is noteworthy that the structure of conventional PPy (system #2) – shown in the Fig. 1d, is characterized by dispersion of aggregates of grains, as expected. PPy-Ag colloids (system #4) have a structure indicated in the Fig. 1e. With elimination of water, layers of PVA are intercalated in the resulting film in which silver nanoparticles/PPy are dispersed (identified as white dots).

The dependence of size of particles in colloidal PPy (system #4) as a function of concentration of PVA is shown in the Fig. 3. The increase in the PVA concentration (in the range of 33.3 mg/mL to 80 mg/mL) reduces the diameter of particles. Above critical concentration (80 mg/mL of PVA), the diameter of resulting particles tends to increase, providing a minimum in the diameter of nanoparticles (213 nm) for corresponding variation in the PVA concentration.

Based on this result, we have applied as a standard bactericidal agent the sample prepared with 80 mg/mL of PVA in order to optimize the surface area of resulting composite.

DLS experiments return a distribution of diameter for highly soluble PPy (system #3) in order of (72.39 ± 3.17) nm, as shown in the Fig. 2b. These results confirm that lower diameter particles of PPy are provided by system #3 followed by system #4. Composites of PPy/Ag incorporate Ag nanoparticles, as expected. Based on this information, it is possible to characterize the level of interaction and influence of size of particles (polymer and metal nanoparticles) on bactericidal activity of resulting composites.

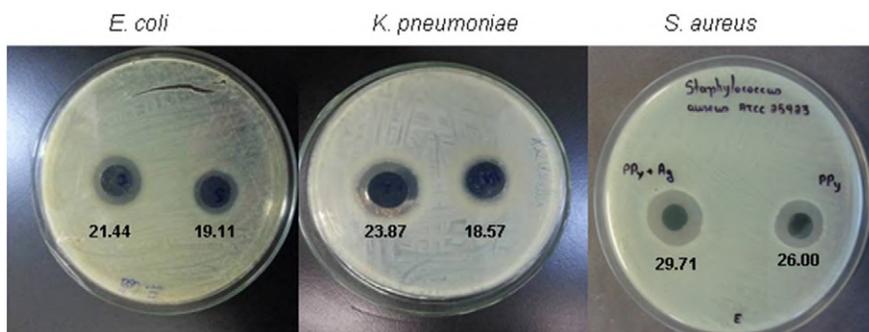


Fig. 6. Images of inhibition zones for system #1 (branched PPy) and #1.1 (branched PPy/Ag) against *E. coli*, *K. pneumoniae* and *S. aureus* and measurement of inhibition haies (in mm).

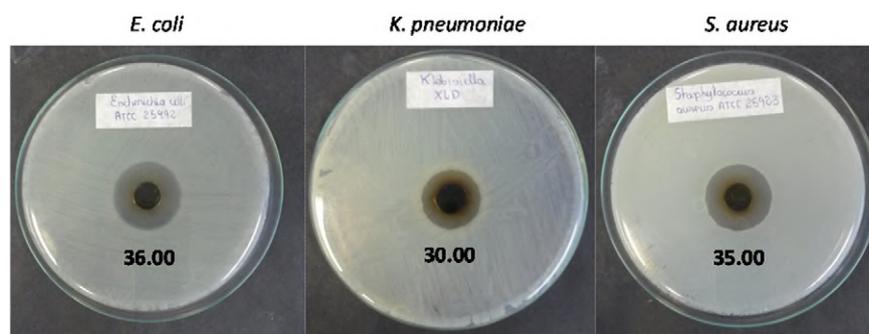


Fig. 7. Images of inhibition zones provided by conventional polypyrrole (system #2) against *E. coli*, *K. pneumoniae* and *S. aureus* and measurement of inhibition haies (in mm).

3.2. Structure

X-ray diffraction spectrum of samples #1 and #1.1 are shown in the Fig. 4. Spectrum of sample #1 is characterized by typical peak of polypyrrole (broad peak centered in 20°) due to the amorphous phase of conducting polymer. In addition to the peak at $2\theta = 20^\circ$, the sample #1.1 presents sharp peaks at $2\theta = 38.29^\circ$, 43.15° and 65.07° (identified in the Fig. 4) attributed to (111), (200) and (220) Bragg's reflections planes of silver, respectively [13], which confirms the incorporation of silver nanoparticles in composite's bulk, established during electrochemical polymerization of polypyrrole. In addition to information provided by XRD spectrum about the metal incorporation in the composite, the level of interaction established between silver nanoparticles and polymer chains can be conveniently described by FTIR spectrum, as follows.

FTIR spectra (shown in the Fig. 5) reveal characteristic signature of polypyrrole, which is present in samples #1, #1.1, #2, #3 and #4, from peaks located around 1545, (1459 and 1189), 1036 and 960 cm^{-1} assigned to C=C stretching vibration, C–N stretching vibration, C–H in-plane vibration band and C=C in-plane bending of pyrrole ring, respectively [26–30]. These peaks corroborate that polymerization of polypyrrole takes place in all of systems. It is noteworthy that an additional peak at 1384 cm^{-1} (N–O stretch of NO_3^- counterion) has been identified in the spectrum of samples #1.1 and #4 (see inset of Fig. 5) – both samples were prepared using AgNO_3 . The absorption of NO_3^- in resulting composite contributes to improvement in the charge transfer

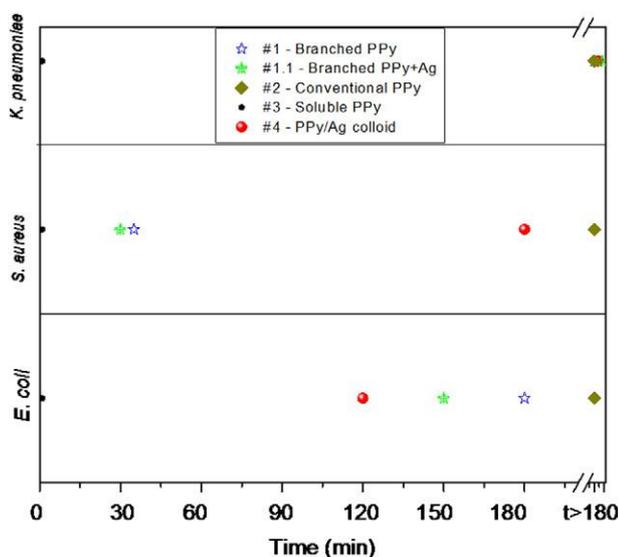


Fig. 8. Characteristic time-kill of bacteria after varying time of exposure to different bactericidal agent.

mechanisms between conducting polymer and silver nanoparticles, due to synergistic interaction between Ag and PPy. As a consequence, the composite presents superior electrical response which facilitates the process of charge transfer at interface metal nanoparticle/ conducting polymer chains.

3.3. Antibacterial activity

Agar diffusion technique was explored in order to evaluate the antimicrobial activity of resulting composites. As shown in the Fig. 6, systems #1 and #1.1 (branched PPy – right and branched PPy + Ag – left) provide inhibition zones against both gram positive and gram negative bacteria.

The diameter of inhibition zones after 24 h of polymer action is shown below each inhibition zone.

The results indicate that incorporation of silver nanoparticles improves the bactericidal action of polypyrrole against *E. coli*, *K. pneumoniae* and *S. aureus* (improvement in the inhibition zone of 12.19%, 28.54% and 14.36%, respectively). By comparison of different bacteria, it is possible to classify the bactericidal activity of PPy (in terms of inhibition zones formation) as follows: *S. aureus* > *E. coli* > *K. pneumoniae*.

In correspondence, agar diffusion experiments using conventional PPy were performed and confirm the bactericidal activity of polypyrrole, as summarized in the Fig. 7.

Based on experiments of minimal inhibitory concentration (MIC) of conventional PPy on different bacteria, we have established the value of 2 mg/mL ($2 \times \text{MIC}$) as a standard concentration applied in the experimental setup for determination of characteristic time-kill (kinetics of bacterial death).

Results in Fig. 8 (characteristic time-kill of bacteria in contact with different bactericidal agent) indicate that superior performance in bactericidal activity has been observed for highly soluble polypyrrole. Minimal period of interaction (in order of 1 min) inhibits the bacterial growth of *E. coli*, *K. pneumoniae* and *S. aureus*.

In the case of *K. pneumoniae*, soluble PPy returns negligible viable counts of remaining bacteria. This result enables system 3 as a unique candidate with potential for complete elimination of bacteria. If considered the action of different type of PPy on *S. aureus*, it is possible to ordinate the bactericidal activity as follows: highly soluble PPy > branched PPy + Ag > branched PPy > colloidal PPy > conventional PPy.

Against *E. coli*, the order in the bactericidal efficiency is given by: highly soluble PPy > colloidal PPy > branched PPy + Ag > branched PPy > conventional PPy.

These results confirm that size of PPy nanoparticles represents the most relevant parameter for bactericidal activity of system.

The development of highly branched structures decorated with silver nanoparticles and colloidal dispersion of PPy/Ag particles introduces an intermediate degree of importance on definitive elimination of bacteria from medium with corresponding characteristic time-kill in the range of 30 min to 120 min.

The response of systems #1 and #1.1 against *S. aureus* is in agreement with data reported by Anitha et al. [31]. In this work, authors reported that bactericidal activity is stronger against *S. aureus* in comparison with *E. coli*. The improvement in the bactericidal activity has been assigned to the corresponding morphology. Typical structure of *S. aureus* is characterized by multilayers of peptidoglycan and high degree of porosity which facilitates the diffusion of nanoparticles/interaction with polymeric structure for subsequent cell disruption. On the other side, thin cell wall of *E. coli* minimizes the diffusion of nanoparticles and consequently reduces the antibacterial activity of material. In spite of this conformational disadvantage, the incorporation of nanoparticles into polymeric composite contributes to efficient bactericidal action against gram positive and gram negative bacteria, as detected in agar diffusion, MIC and time-kill kinetics experiments.

And lastly, in spite of interesting results regarding to inhibition haes and MIC, conventional polypyrrole presents a limitation relative to the viable counts of bacteria which remains active after long time of interaction (in order of 240 min). The performance of bactericidal agents reveals that overall process of cell death depends on size of particles followed by efficient adsorption of nanoparticles on bacterial cell surface.

4. Conclusion

The use of highly soluble polypyrrole as bactericidal agent introduces important advantages on conventional metal-polymer composites. Typical two-step process of polymer adhesion followed by metal nanoparticles permeation into bacterial cell wall has been conveniently substituted by direct incorporation of polymer nanoparticles and action of polypyrrole nanoparticles on bacterial death.

This process is favored by electrostatic interaction established between polypyrrole nanoparticles and bacterial cell wall which depends on the size of polymer nanoparticles.

These results introduce highly soluble polypyrrole as a strong potential candidate for fast bactericidal actuation against gram positive and gram negative bacteria in comparison with conventional complex of metal/polymer nanocomposites.

Acknowledgments

The authors wish to thank CNPq (470411/2013-9), FAPESB (PIE0001/2009), FINEP - CT-Infra 01.08.0012.03, FACEPE (APQ-0322-1.05/12) and CAPES' ELINOR Nanobiotechnology network for financial support.

References

- [1] A.H.P. de Oliveira, H.P. de Oliveira, Optimization of photocatalytic activity of PPy/TiO₂ nanocomposites, *Polym. Bull.* 70 (2013) 579–591.
- [2] K. Xue, S. Zhou, H. Shi, X. Feng, H. Xin, W. Song, A novel amperometric glucose biosensor based on ternary gold nanoparticles/polypyrrole/reduced graphene oxide nanocomposite, *Sensors Actuators B Chem.* 203 (2014) 412–416.
- [3] M.R. dos Santos, H.P. de Oliveira, Simple method for mass production of polypyrrole/carbon nanotubes hybrid artificial muscle, *Quim. Nova* 37 (2014) 1000–1003.
- [4] E.C.S. Coelho, V.B. Nascimento, A.S. Ribeiro, M. Navarro, Electrochemical and optical properties of new electrochromic and fluorescent nitrobenzoyl polypyrrole derivatives, *Electrochim. Acta* 123 (2014) 441–449.
- [5] A.H.P. de Oliveira, H.P. de Oliveira, Carbon nanotube/polypyrrole nanofibers core-shell composites decorated with titanium dioxide nanoparticles for supercapacitor electrodes, *J. Power Sources* 268 (2014) 45–49.
- [6] H.P. de Oliveira, S.A. Sydlik, T.M. Swager, Supercapacitors from free-standing polypyrrole/graphene nanocomposites, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 10270–10276.
- [7] A. Varesano, C. Vineis, A. Aluigi, F. Rombaldoni, C. Tonetti, G. Mazzuchetti, Antibacterial efficacy of polypyrrole in textile applications, *Fibers Polym.* 14 (2013) 36–42.
- [8] D.T. Seshadri, N.V. Bhat, Synthesis and properties of cotton fabrics modified with polypyrrole, *Sen-I Gakkaishi* 61 (4) (2005) 103–108.
- [9] J. Upadhyay, A. Kumar, B. Gogoi, A.K. Buragohain, Antibacterial and hemolysis activity of polypyrrole nanotubes decorated with silver nanoparticles by an in-situ reduction process, *Mater. Sci. Eng. C* 54 (2015) 8–13.
- [10] R.V. Ravishankar, B.A. Jamuna, Nanoparticles and their potential application as antimicrobials, in: A. Méndez-Vilas (Ed.), *Science against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances*, Formatex, Badajoz 2011, pp. 197–209.
- [11] M. Rai, A. Yadav, A. Gade, Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 76–83.
- [12] F. Liu, Y. Yuan, L. Li, S.M. Shang, X. Yu, Q. Zhang, S. Jiang, Y. Wu, Synthesis of polypyrrole nanocomposites decorated with silver nanoparticles with electrocatalysis and antibacterial property, *Compos. B Eng.* 69 (2015) 232–236.
- [13] Z. Shi, H. Zhou, X. Qing, T. Dai, Y. Lu, Facile fabrication and characterization of poly(tetrafluoroethylene)/polypyrrole/nano-silver composite membranes with conducting and antibacterial property, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6359–6365.
- [14] K.F. Babu, P. Dhandapani, S. Maruthamuthu, M.A. Kulandainathan, One pot synthesis of polypyrrole silver nanocomposite on cotton fabrics for multifunctional property, *Carbohydr. Polym.* 90 (2012) 1557–1563.
- [15] Y.-C. Liu, H.-T. Le, S.-J. Yang, Strategy for the syntheses of isolated fine silver nanoparticles and polypyrrole/silver nanocomposites on gold substrates, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3441–3445.
- [16] A. Alqudami, S. Annapoorni, P. Sen, R.S. Rawat, The incorporation of silver nanoparticles into polypyrrole: conductivity changes, *Synth. Met.* 157 (2007) 53–59.
- [17] P. Dallas, D. Niarchos, D. Vrbanic, N. Boukos, S. Pejovnik, C. Trapalais, D. Petridis, Interfacial polymerization of pyrrole and in situ synthesis of polypyrrole/silver nanocomposites, *Polymer* 48 (7) (2007) 2007–2013.
- [18] X. Yang, Y. Lu, Preparation of polypyrrole-coated silver nanoparticles by one-step UV-induced polymerization, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2484–2487.
- [19] P.C. Lee, D. Meisel, Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3391–3395.
- [20] E.R. Macedo, P.S. Oliveira, H.P. de Oliveira, Synthesis and characterization of branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 307 (2015) 108–114.
- [21] A. Batool, F. Kanwal, M. Imran, T. Jamil, S.A. Siddiqi, Synthesis of polypyrrole/zinc oxide composites and study of their structural, thermal and electrical properties, *Synth. Met.* 161 (2012) 2753–2758.
- [22] T.S. Kang, S.W. Lee, J. Joo, J.Y. Lee, Electrically conducting polypyrrole fibers spun by electrospinning, *Synth. Met.* 153 (2005) 61–64.
- [23] M. Omastová, P. Bober, Z. Morávková, N. Perinka, M. Kaplanová, Tomáš Syrový, J. Hromádková, M. Trchová, J. Stejskal, Towards conducting inks: polypyrrole-silver colloids, *Electrochim. Acta* 122 (2014) 296–302.
- [24] M.C.A. de Sá, R.M. Peixoto, C.C. Krewer, J.R.G.S. Almeida, A.C. de Vargas, M.M. da Costa, Antimicrobial activity of caatinga biome ethanolic plant extracts against gram negative and positive bacteria, *Rev. Bras. Cien. Vet.* 18 (2011) 62–66.
- [25] H.P. de Oliveira, L.S. Cavalcanti, N.B. Cavalcanti, I.S. Nascimento, S.F. Pascholati, L.F.P. Gusmão, A.G.C. Macêdo, M.M. da Costa, Antimicrobial activity of silver nanoparticles synthesized by the fungus *Curvularia inaequalis*, *Afr. J. Biotechnol.* 12 (2013) 2917–2923.
- [26] J. Hazarika, A. Kumar, Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (SDS) micellar solutions, *Synth. Met.* 175 (2013) 155–162.
- [27] D.X. Han, Y. Chu, L.K. Yang, Y. Liu, Z.X. Lv, Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles, *Colloids Surf. A* 259 (2005) 179–187.
- [28] J. Upadhyay, A. Kumar, Structural, thermal and dielectric studies of polypyrrole nanotubes synthesized by reactive self-degrade template method, *Mater. Sci. Eng. B Adv.* 178 (2013) 982–989.
- [29] S.X. Xing, G.K. Zhao, Morphology, structure, and conductivity of polypyrrole prepared in the presence of mixed surfactants in aqueous solutions, *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 1987–1996.
- [30] X. Yang, L. Li, F. Yan, Polypyrrole/silver composite nanotubes for gas sensors, *Sensors Actuators B Chem.* 145 (2010) 495–500.
- [31] S. Anitha, B. Brabu, D.J. Thiruvadigal, C. Gopalakrishnan, T.S. Natarajan, Optical, bactericidal and water repellent properties of electrospun nano-composite membranes of cellulose acetate and ZnO, *Carbohydr. Polym.* 97 (2013) 856–863.