

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL**

VANESSA MENDONÇA MENDES VARGAS

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR
POLIANILINA, NANOTUBOS DE CARBONO E DIÓXIDO DE TITÂNIO
VISANDO A FOTODEGRADAÇÃO DE FÁRMACO**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA
2015

VANESSA MENDONÇA MENDES VARGAS

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR
POLIANILINA, NANOTUBOS DE CARBONO E DIÓXIDO DE TITÂNIO
VISANDO A FOTODEGRADAÇÃO DE FÁRMACO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de mestre em ciência e tecnologia ambiental.

Orientadora: Dra. Marcela M. Oliveira
Coorientador: Dr. Patricio Peralta Zamora

CURITIBA
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

V297d Vargas, Vanessa Mendonça Mendes
2015 Desenvolvimento de nanocompósitos formados por polianilina, nanotubos de carbono e dióxido de titânio visando a fotodegradação de fármaco / Vanessa Mendonça Mendes Vargas.-- 2015.
101 f.: il.; 30 cm
Texto em português, com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2015.
Bibliografia : f. 91-101.

1. Polianilinas. 2. Nanotubos de carbono. 3. Dióxido de titânio. 4. Fotocatálise. 5. Águas residuais - Purificação - Oxidação. 6. Termogravimetria. 7. Raman, Espectroscopia de. 8. Química ambiental. 9. Tecnologia ambiental - Dissertações. I. Oliveira, Marcela M., orient. II. Zamora, Patrício Peralta, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 363.7

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba



ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

No dia 12 de março de 2015 às 14h00min, reuniu-se na sala C208 do bloco C da sede Ecoville do Campus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, a banca examinadora composta pelas professoras doutoras:

Dra. Danielle Caroline Schnitzler
Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius

PPGCTA/UTFPR
DEQUIM/UEPG

Sob Presidência de Dra. Marcela Mohallem Oliveira, para examinar a dissertação da candidata **Vanessa Mendonça Mendes Vargas**, intitulada **Desenvolvimento de nanocompósitos formados por polianilina, nanotubos de carbono e dióxido de titânio visando a fotodegradação de fármaco**.

Após a apresentação, a candidata foi arguida pelas examinadoras e foi dada a palavra aos presentes para formularem perguntas à candidata. As examinadoras reunidas deliberaram pela **APROVAÇÃO** da dissertação.

A candidata foi informada que a concessão do referido grau, na área de concentração **Tecnologias e Processos Ambientais**, linha de pesquisa **Controle e Monitoramento Ambiental** está condicionada à (i) satisfação dos requisitos solicitados pela Banca Examinadora e lavrados na documentação entregue a candidata; (ii) entrega da dissertação em conformidade com as normas exigidas pela UTFPR; e (iii) entrega da documentação necessária para elaboração do Diploma. A Banca examinadora determina um **prazo de 60 dias** para o cumprimento dos requisitos.

Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada às 17h00min, dela sendo lavrada a presente ata que segue assinada pela Banca Examinadora e pela candidata.

Dra. Danielle Caroline Schnitzler
Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius
Dra. Marcela Mohallem Oliveira

Candidata: Vanessa Mendonça Mendes Vargas

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Jesus pelo seu amor por mim. Agradeço a Ele por tudo que aprendi e por cada pessoa que pude conhecer, conviver e que procurei demonstrar o seu amor.

À minha família pelo apoio e incentivo para minha formação.

À minha orientadora Marcela M. Oliveira pela disposição em me orientar e viabilizar ótimas oportunidades para meu aprendizado. Ao meu coorientador Patricio Peralta Zamora pelo apoio e contribuição na minha orientação e disponibilidade do laboratório para realização de diversos ensaios.

Ao professor Aldo J. Zarbin e aos alunos do grupo GQM pela receptividade e disposição em ajudar na compreensão e execução da síntese e caracterização de materiais. Todos foram fundamentais para a concretização deste trabalho e por isso sou muito grata a todos.

Aos alunos do grupo Tecnotrater pela amizade e auxílio na compressão dos resultados obtidos neste trabalho.

Ao professor Evaldo Ribeiro do departamento de física da UFPR pela caracterização da lâmpada e medidas de energia solar.

À empresa Oenning Lâmpadas de Joinville - SC pelo apoio na seleção da lâmpada utilizada neste trabalho.

Às professoras Danielle C. Schnitzler, Josmaria L. Morais e Elaine Tiburtius pela colaboração como banca de qualificação e/ou defesa.

Às alunas Franciele R. Cunico, Maiara S. de Carvalho e Marta Doumer pela amizade e auxílio na realização deste trabalho.

À todos os técnicos e professores do departamento de química da UFPR e do departamento de química e biologia da UTFPR que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) por flexibilizar minha jornada de trabalho, que permitiu a execução deste trabalho. Em especial, agradeço aos meus colegas de trabalho os professores: Álvaro Lezana, Derce Recouvreux e Claudimir A. Carminatti pelo incentivo e motivação para que eu realizasse este mestrado.

RESUMO

VARGAS, M. M. Vanessa. **Desenvolvimento de nanocompósitos formados por polianilina, nanotubos de carbono e dióxido de titânio visando a fotodegradação de fármaco**. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

Dentre as tecnologias para tratamento de efluentes, este trabalho abordou processos de oxidação avançada fundamentados no uso de catalisadores heterogêneos, sendo este processo também conhecido por fotocatalise heterogênea. A eficiência desse tipo de processo já é bastante conhecida e reportada na literatura, no entanto, sua aplicação conta com gastos de energia artificial para ativação do catalisador responsável pela degradação de contaminantes. Neste sentido, novos materiais têm sido desenvolvidos para promoverem a fotossensibilização de catalisadores como TiO_2 , o que viabiliza ativação pela luz visível e aplicações com energia renovável solar. No desenvolvimento de novos catalisadores, os materiais nanoestruturados compósitos, formados por duas ou mais substâncias em contato íntimo, destacam-se pelo sinergismo que confere propriedades singulares ao material. Este trabalho teve como objetivo a síntese, caracterização e aplicação de nanocompósitos formados por polianilina (PANI), TiO_2 -P25 e NTCs como catalisadores na degradação do fármaco sulfametoxazol sob luz solar simulada. A síntese do catalisador consistiu na polimerização interfacial (água/tolueno) da anilina, conteúdo fase orgânica com NTCs e anilina, e dióxido de titânio na fase aquosa. Diferentes associações dos materiais e concentrações de TiO_2 foram testadas e resultaram nos seguintes catalisadores PANI: TiO_2 , PANI: TiO_2 -conc, NTC:PANI: TiO_2 e NTC:PANI: TiO_2 -conc. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia Raman, difração de raios X, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão e análise termogravimétrica. O potencial desses materiais em fotocatalise de sulfametoxazol foi avaliado por um sistema de luz solar simulada. A síntese interfacial resultou em compósitos verdes, cor característica da polianilina. As técnicas de caracterização indicaram a formação de polianilina como uma massa polimérica contendo NTCs e/ou TiO_2 . O polímero nos compósitos mostrou, por espectroscopia Raman, ser mais polariônico, planar e menos reticulado. Análises termogravimétricas revelaram que os compósitos foram constituídos por cerca de ~ 85 % de TiO_2 nas amostras com NTCs e ~ 95 % de óxido nas amostras formadas apenas por polianilina e óxido de titânio. Foi discutido condições fundamentais sobre a determinação da fotossensibilização do TiO_2 -P25 por polianilina e NTCs, através de um sistema solar simulado. O catalisador PANI: TiO_2 -conc mostrou maior capacidade de fotodegradação de sulfametoxazol sob luz solar simulada em relação ao TiO_2 -P25. Diante disso, o compósito formado por polianilina e TiO_2 com baixo percentual de polímero, resultou em um material com maior potencial para aplicações em sistemas solares.

Palavras chaves: Polianilina. Nanotubos de Carbono. Dióxido de Titânio. Fotodegradação. Fotossensibilização.

ABSTRACT

VARGAS, M. M. Vanessa. **Development of nanocomposites formed by polyaniline, carbon nanotubes and titanium dioxide targeting drug photodegradation**. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

Among the technologies for wastewater treatment, this work addressed advanced oxidation processes based on the use of heterogeneous catalysts, this process is also known as heterogeneous photocatalysis. The efficiency of this type of process is already well known and reported in the literature, however, its application has artificial energy costs for activation of the catalyst responsible for the degradation of contaminants. In this sense, new materials have been developed to promote the photosensitizing catalysts such as TiO_2 , which enables activation by visible light and solar renewable energy applications. In the development of new catalysts the nanostructured composite materials formed of two or more substances in close contact, stand out due to synergism which confers unique properties to the material. This study aimed to the synthesis, characterization and application of nanocomposites formed by polyaniline (PANI), TiO_2 -P25 and CNTs as catalysts in the degradation of the drug sulfamethoxazole under simulated sunlight. The catalyst synthesis was the interfacial polymerization (water / toluene) of aniline, containing organic phase with CNTs and aniline, and titanium dioxide in the aqueous phase. Different associations of materials and TiO_2 concentrations were tested and resulted in the following catalysts PANI: TiO_2 , PANI: TiO_2 -conc, NTC:PANI: TiO_2 and NTC:PANI: TiO_2 -conc. The materials were characterized by Raman spectroscopy, X-ray diffraction, electronic microscopy of scanning and transmission, and thermogravimetric. The potential for these materials in photocatalysis of sulfamethoxazole was evaluated by a simulated solar light system. The interfacial synthesis resulted in a green composite color, characteristic of polyaniline. The characterization techniques indicated the formation of polyaniline as a polymeric mass containing CNTs and / or TiO_2 . The polymer in the composite showed by Raman spectroscopy, to be more polaronic form, planar, an less reticulation. Thermogravimetric analysis showed that the composite consisted of approximately ~ 85 % TiO_2 on samples with CNTs and ~ 95 % oxide in the samples formed only polyaniline and titanium oxide. Was discussed fundamental conditions on determining the photosensitivity of TiO_2 -P25 by polyaniline and CNTs, through a simulated solar system. The catalyst PANI: TiO_2 -conc showed higher photodegradation ability to sulfamethoxazole under simulated sunlight compared to TiO_2 -P25. Thus, the composite formed by polyaniline and TiO_2 with low percentage of polymer, resulted in a material with the greatest potential for applications in solar systems.

Keywords: Polyaniline. Carbon Nanotubes. Titanium Dioxide. Photodegradation. Photosensitization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática dos princípios da fotocatalise heterogênea.....	19
Figura 2: Modelo de bandas para materiais isolante, semiconductor e condutor.....	28
Figura 3: Ilustração do processo de ionização em uma molécula orgânica.....	29
Figura 4: Ilustração de estrutura de bandas de um polímero em ionização e a formação de pôlaron (A). Estrutura de banda com dois pôlaron e a direta um bipôlaron (B).....	30
Figura 5: Ilustração esquemática do caráter heterogêneo de um material polimérico condutor, contendo regiões cristalinas e amorfas (A). Representação do acoplamento entre regiões cristalinas condutores através de tunelamento (B).....	31
Figura 6: Unidade de repetição de bases da polianilina. Esquema de processos de transformações entre bases e sais da polianilina.....	33
Figura 7: Formação de estruturas bipolarônicas e polariônicas na polianilina.....	35
Figura 8: Esquema da estrutura de bandas para a polianilina em função da conformação de cadeia.....	37
Figura 9: Representação do mecanismo de síntese química da polianilina.....	40
Figura 10: Representação esquemática de NTCs (A1) parede simples (A2) parede múltipla. (B) Estruturas quirais de NTCs de parede simples.....	44
Figura 11: Estrutura química do sulfametoxazol ((4-amino-N-(5-metil-3-isoxazolil) benzenossulfonamida)).....	47
Figura 12: Esquema experimental da síntese interfacial de nanocompósitos.....	50
Figura 13: Representação esquemática do reator fotocatalítico (A) e imagem fotográfica do sistema utilizado com lâmpada halógena (B).....	55
Figura 14: Imagens fotográficas dos materiais utilizados e nanocompósitos sintetizados.....	57
Figura 15: Representação esquemática da reação de polimerização interfacial da anilina (A). Arranjo experimental da síntese de polianilina e compósitos. No balão,	

o topo consiste em tolueno, no fundo meio aquoso ácido com material sintetizado e na interface filme fino (B).....	58
Figura 16: Imagens de Microscopia de Força Atômica de PET antes de tratamento com clorofórmio (A) e após tratamento (B).....	60
Figura 17: Curvas termogravimétricas das amostras(A) NTCs e PANI, (B) NTC:PANI:TiO ₂ -conc, NTC:PANI:TiO ₂ , PANI:TiO ₂ -conc, PANI:TiO ₂ e TiO ₂ -P25.....	63
Figura 18: Representação geométrica do planejamento de síntese com respostas em função da composição percentual de polianilina nos compósitos. As variáveis estudadas foram ausência e presença de NTCs e a massa de TiO ₂ , contemplando as amostras PANI:TiO ₂ -conc e NTC:PANI:TiO ₂ -conc (217,6mg TiO ₂), e PANI:TiO ₂ e NTC:PANI:TiO ₂ (27,2 mg TiO ₂).....	66
Figura 19: Difratogramas das amostras em estudo, onde O = anatase e* = rutilo....	68
Figura 20: Espetros Raman das amostras em estudo na linha de excitação vermelha 632,8 nm, onde * = fase rutilo.....	71
Figura 21: Detalhe dos espectros Raman dos nanocompósitos e brancos na linha de excitação vermelha 632,8 nm.....	72
Figura 22: Imagens de MEV da amostra PANI. As setas indicam as fibras e o círculo mostra a associação de fibras e aglomerados.....	75
Figura 23: Imagens de MEV da amostra NTC:PANI. O círculo na figura A mostra fibras de polianilina.....	76
Figura 24: Imagens de MEV (A e B) e MET (C) da amostra NTC:PANI:TiO ₂	77
Figura 25: Espectros EDS das amostras NTC:PANI:TiO ₂ (A) e PANI:TiO ₂ -conc (B).....	78
Figura 26: Imagens de MET da amostra PANI:TiO ₂ -conc.....	79
Figura 27: Espectro de emissão característico de uma lâmpada a vapor de mercúrio (A) e da luz solar (B).....	80
Figura 28: Espectro de emissão da lâmpada halógena XELUX 250 W e espectros das amostras NTC:PANI e NTC:PANI:TiO ₂ na forma de filme fino.....	81
Figura 29: Estudos de degradação de sulfametoxazol 20 mg L ⁻¹ por lâmpada vapor de mercúrio (VM), halógena (HAL), adsorção e fotólise. Condições: pH 2,8,	

volume 10 mL, [TiO ₂]: 200 mg L ⁻¹ , lâmpadas em posição vertical com distância de 8 cm.....	85
Figura 30: Monitoramento por espectroscopia UV-Vis durante a fotocatalise do sulfametoxazol por lâmpada vapor de mercúrio (A) e halógena (B).....	85
Figura 31: Remoção de sulfametoxazol (20 mg L ⁻¹) por fotocatalise, fotólise e adsorção através de catalisadores PANI:TiO ₂ , PANI:TiO ₂ -conc (A), e NTC:PANI:TiO ₂ , NTC:PANI:TiO ₂ -conc (B). Condições: pH 2,8, volume 10 mL, [TiO ₂]: 200 mg L ⁻¹ , lâmpada halógena em posição vertical com distância de 8 cm. Avaliação da remoção através da redução da banda em $\lambda = 268$ nm.....	87
Figura 32: Diagrama esquemático de uma via de fotossensibilização do TiO ₂ pela polianilina.....	89
Figura 33: Diagramas esquemáticos da fotossensibilização do TiO ₂ pela polianilina sob luz visível (A) e luz UV (B).....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estudos de fotocatalise, sob luz visível ou solar, de contaminantes por catalisadores envolvendo polianilina e partículas de TiO ₂	24
Tabela 2: Condições experimentais para as sínteses de nanocompósitos em sistema interfacial.....	50
Tabela 3: Resultados obtidos por termogravimetria das amostras em estudo....	64
Tabela 4: Atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros Raman na região 1000-2700 cm ⁻¹	72
Tabela 5: Atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros Raman na região 250-1000 cm ⁻¹	73
Tabela 6: Resultados de energia da radiação UVA do sol, lâmpada halógena e de vapor de mercúrio.....	82

LISTA DE SIGLAS

AM: Azul de metileno
RB: Rodamina B
CCD: *charge coupled device*
COT: Carbono orgânico total
CVD: Deposição química de vapor
DRX: Difração de raios X
EDS: Espectroscopia de energia dispersiva
HAL: Halógena
HOMO: *Highest occupied molecular orbital*
IV: Infravermelho próximo
LUMO: *Lowest unoccupied molecular orbitals*
MET: Microscopia eletrônica de transmissão
MEV: Microscopia eletrônica de varredura
MWCNT: *Multi-walled carbono nanotubes*
NTCs: Nanotubos de carbono
PA: Padrão analítico
PANI: Polianilina
PET: Politereftalato de etileno
POAs: Processos oxidativos avançados
PSA: Persulfato de amônio
SWCNT: *Single-walled carbono nanotubes*
u.a: Unidades arbitrárias
UV: Ultravioleta
UVA: Ultravioleta A
UV-Vis: Ultravioleta-visível
Vis: Visível
VM: Vapor de mercúrio
SC: Semicondutor

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{dis}	Energia gasta na distorção do estado fundamental do polímero.
E_{IP-V}	Energia gasta na transição para um estado ionizado no polímero.
E_{rel}	Energia recuperada na relaxação da cadeia após a transição.
E_{IP-d}	Energia real gasta para a ionização do polímero
$\Delta\varepsilon$	Energia igual a E_{IP-V} menos E_{IP-d} .
\sim	Aproximadamente
E_f	Energia no nível de Fermi
E°	Potencial padrão de redução ou oxidação.
Cu K α	Feixe de radiação monocromática
θ	Ângulo de difração de Bragg
\leq	Menor e igual
e^-	Elétron
h^+	Lacuna ou vacância
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Constante de dissociação
λ	Comprimento de onda
k	Constante cinética de degradação de pseudo-primeira ordem
σ	Ligação simples
π	Ligação dupla
π^*	Estado excitado de elétrons envolvidos em ligações duplas
sp^2	Orbitais híbridos do carbono
$>$	Maior
$<$	Menor
C-C	Ligação simples entre átomos de carbono
n_e	Número de elétrons
n_{an}	Número de mols de anilina
n_{ox}	Número de mols de oxidante
K	Parâmetro referente a proporção de anilina e oxidante.
RH	Moléculas orgânicas
M	Molécula do contaminante

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1 NOVAS ALTERNATIVAS EM TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	17
3.1.1 Fotocatálise Heterogênea.....	18
3.1.2 Óxido de titânio.....	21
3.1.3 Nanocompósitos em Fotocatálise Heterogênea.....	23
3.2 POLÍMEROS CONDUTORES.....	26
3.2.1 Modelo de condutividade de polímeros intrinsecamente condutores.....	27
3.2.2 Polianilina.....	31
3.2.2.1 Conformação da polianilina.....	36
3.2.2.2 Síntese de polianilina.....	37
3.2.2.3 Polianilina Nanoestruturada.....	40
3.3 NANOTUBOS DE CARBONO (NTCs).....	42
3.3.1 Aplicações de Nanotubos de Carbono.....	45
3.4 TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA POR FÁRMACOS.....	46
4 METODOLOGIA.....	49
4.1 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIANILINA, NTCs E TiO ₂	49
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	51
4.3 TRATAMENTO DE SULFAMETOXAZOL POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1 SÍNTESE INTERFACIAL E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS... 5.1.1 Análise térmica.....	56 62
5.1.2 Difração de raios X (DRX).....	66
5.1.3 Espectroscopia Raman.....	69
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), e espectroscopia de energia dispersiva de raios (EDS).....	73
5.2 APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS SINTETIZADOS EM TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO.....	79
5.2.1 Potencial fotocatalítico dos nanocompósitos sintetizados.....	84
6 CONCLUSÃO.....	92
REFERÊNCIAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

Estudos em tratamento de águas residuárias há décadas vêm sendo desenvolvidos com o intuito de aprimorar as tecnologias existentes, bem como desenvolver novas alternativas a fim de conquistar ganhos na eficiência de tratamento. Dentre os novos processos de tratamento destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais consistem na geração de espécies de alto poder oxidante, capazes de degradar uma grande gama de espécies químicas recalcitrantes (MOURÃO et al., 2009).

A fotocatalise heterogênea faz parte do conjunto de sistemas que constituem os processos de oxidação avançada, e caracteriza-se pela irradiação de um semicondutor para a geração de espécies altamente reativas para degradação de compostos orgânicos. Há grande interesse no estudo desse processo em razão da ausência de produtos químicos como oxidantes, possibilidade de reuso do catalisador (semicondutor), e desenvolvimento de catalisadores ativados por energia solar (renovável). Tradicionalmente, o dióxido de titânio (TiO_2) é o catalisador mais estudado devido à sua estabilidade e baixo custo, no entanto, sua ativação é feita na região da radiação ultravioleta, o que confere gastos com energia no processo (PELAEZ et al., 2012; PARRA; MALATO; PULGARIN, 2002).

Com o advento da nanociência e nanotecnologia o desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados tem ganhado destaque, em função de novas propriedades e grande gama de aplicações que estes nanomateriais podem oferecer em relação aos materiais em escala macro (ZARBIN, 2007). Segundo Zarbin (2007, p.1472), nanomateriais são aqueles que "possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades." Para um mesmo material, o tamanho crítico é diferente para cada uma das suas propriedades, e para uma mesma propriedade, o tamanho crítico é diferente para diferentes materiais. Além disso, quando abaixo do tamanho crítico, o mesmo material pode apresentar propriedades diferentes dependendo do formato de suas partículas. Esta característica da matéria abre perspectivas totalmente novas no desenvolvimento de novos materiais (ZARBIN, 2007). Neste contexto, nanomateriais têm sido desenvolvidos a fim de aprimorar a captação de energia solar (radiação visível) para aplicações em fotocatalise (HOU et al., 2011).

Estudos recentes tem mostrado dedicação em utilizar energia renovável (solar) para viabilizar a fotodegradação de contaminantes. A direção destes estudos baseia-se em sintetizar nanocompósitos semicondutores que possuam energia de ativação na região do visível, aproveitando, se possível, cerca de 95 % da energia solar. A síntese de nanocatalisadores contendo polímeros condutores como polianilina, nanotubos de carbono (NTCs) e nanopartículas de TiO_2 , despertam interesse pelo potencial de ativação pela luz solar e aumento na eficiência de geração de espécies oxidantes (GU et al., 2012; HOU, et al., 2011; LEARY; WESTWOOD, 2011). Sendo assim, a síntese, caracterização e o potencial em fotocatalise de catalisadores formados por polianilina/ TiO_2 e polianilina/NTCs/ TiO_2 , serão foco deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho de pesquisa buscou sintetizar, caracterizar e avaliar o potencial de utilização de nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, polianilina e TiO_2 em fotodegradação de fármaco.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar nanocompósitos formados por Polianilina/ TiO_2 e Polianilina/ TiO_2 /NTCs, variando-se as concentrações de TiO_2 .

Caracterizar os nanocompósitos sintetizados.

Avaliar o potencial dos nanocompósitos sintetizados na fotodegradação do fármaco sulfametoaxol sob luz solar simulada em reatores de bancada.

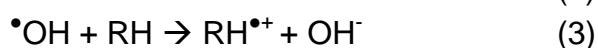
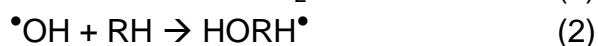
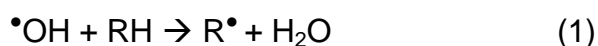
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 NOVAS ALTERNATIVAS EM TRATAMENTO DE EFLUENTES

A crescente demanda pelo consumo de produtos industrializados tem resultado em volumes significativos de águas residuárias (efluentes), e que possuem alto impacto negativo sobre o meio ambiente na ausência de tratamento prévio ao descarte. Atualmente se tem feito uso das mais diversas substâncias químicas sintéticas que apresentam grande resistência aos tratamentos biológicos frequentemente utilizados em estações de tratamento de efluentes. Outras tecnologias de tratamento, como adsorção e filtração, apenas transferem contaminantes para fase sólida. Por essas razões, o desenvolvimento de processos que efetivamente degradem contaminantes é fundamental. Dentre as soluções para tal desafio ambiental destacam-se os processos de oxidação avançada que são capazes de oxidar substâncias complexas em outras menores, podendo resultar na mineralização completa (ZIOLLI; JARDIM, 1998; GOGATE; PANDIT, 2004; MORAIS, 2005).

Processos Oxidativos Avançados (POAs) caracterizam-se principalmente pela geração *in-situ* do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Este radical é uma espécie oxidante de grande interesse devido ao seu alto poder de oxidação ($E^{\circ}_{\text{OH}/\text{HO}^{\bullet}} = +2,8\text{V}$, 25°C), e a sua baixa seletividade, possibilitando degradar diversos contaminantes ambientais, em tempos relativamente curtos em relação a outras tecnologias (MOURÃO et al., 2009; MORAIS, 2005; KUNZ et al., 2002; PERALTA-ZAMORA et al., 1998).

A degradação de moléculas orgânicas (representadas por RH) pelo radical hidroxila ocorre segundo três mecanismos básicos: abstração de hidrogênio, adição radicalar, e transferência de elétrons, equações 1, 2 e 3, respectivamente (MOURÃO et al., 2009; MORAIS, 2005; LEGRINI et al., 1993) .



O radical hidroxila reage principalmente pela abstração de hidrogênio (equação 1), formando sequencialmente, através de reações com oxigênio dissolvido, outras espécies oxidantes como radical peroxil (RO_2^{\bullet}), de menor poder oxidante. Dependendo da natureza da molécula orgânica e das condições de reação, o radical peroxil formado, pode dar início a uma série de reações que podem resultar na degradação total do substrato orgânico ou gerar subprodutos, mais oxidados e degradados que o inicial (MOURÃO et al., 2009; LEGRINI et al., 1993).

Os Processos Oxidativos Avançados constituem uma série de sistemas que tem como fundamento a geração de radical hidroxila. O quadro 1 apresenta os sistemas mais explorados em POAs.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O_3/UV	O_3/OH^-	Sc/ O_2/UV	Eletro-fenton
H_2O_2/UV	O_3/H_2O_2	Sc/ H_2O_2/UV	
$H_2O_2/Fe^{2+}/UV(Vis)$	H_2O_2/Fe^{2+}		

Sc: semicondutor (ZnO, TiO_2 , por exemplo)

Quadro 1: Sistemas mais estudados para a geração de radicais hidroxilas.
Fonte: Morais (2005, p. 56)

Dentre os sistemas de POAs apresentados no quadro 1, será dado enfoque neste trabalho ao sistema heterogêneo irradiado, empregando semicondutores que consistem nos catalisadores do processo. Este sistema também conhecido por fotocatalise heterogênea apresenta grande potencial em tratamento de águas contaminadas utilizando luz solar e será descrito nos itens seguintes.

3.1.1 Fotocatálise Heterogênea

Sistemas de tratamento de contaminantes baseados em fotocatalise heterogênea consistem em irradiar um catalisador, geralmente um semicondutor,

com energia igual ou superior a variação de energia que separa a banda de valência e a de condução (*band gap*). Quando irradiado com energia suficiente, o elétron na banda de valência é promovido à banda de condução criando assim um sítio redutor e outro oxidante. Os sítios ativos podem atuar em reações de oxidação de compostos orgânicos, redução de metais dissolvidos entre outras. O processo é heterogêneo porque há duas fases ativas, sólido (catalisador) e líquido (solução de contaminantes) (TAKENAKA et al., 2012; LEARY; WESTWOOD, 2011; MOURÃO et al., 2009; MORAIS, 2005).

A figura 1 apresenta uma representação esquemática da fotocatalise heterogênea com semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) ativado pela radiação ultravioleta (UV). Nessa figura são destacados os sítios oxidante e redutor nas bandas de valência (BV) e condução (BC) respectivamente, além de reações com oxigênio, água e compostos orgânicos que entram em contato com os sítios reativos. O elétron (e^-) e a lacuna (h^+) formados podem também recombinar-se, liberando a energia investida na forma de calor; este processo ocorre entre 10^{-6} a 10^{-15} s e representa um empecilho para a degradação de moléculas orgânicas. (TAKENAKA et al., 2012; LEARY; WESTWOOD, 2011; MOURÃO et al., 2009).

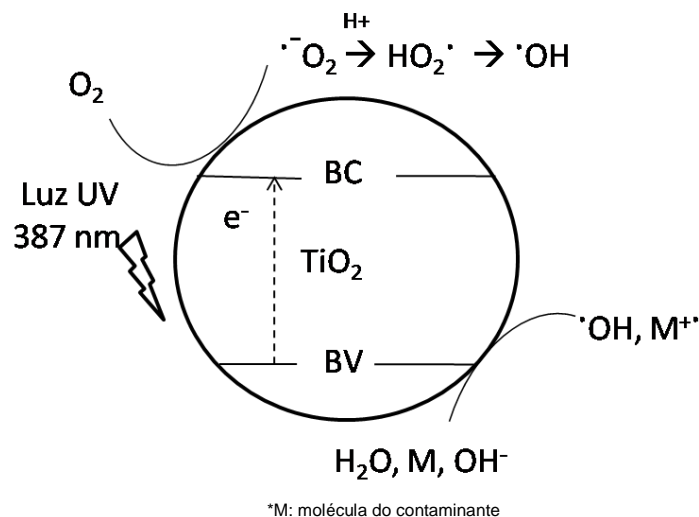


Figura 1: Representação esquemática dos princípios da fotocatalise heterogênea.
Fonte: Adaptado de Gu et al. (2012, p. 22)

A partir das reações mostradas na figura 1, a formação do radical hidroxila tem uma de suas origens na transferência de elétrons da banda de condução para o oxigênio molecular dissolvido formando íons-radicais, que por sua vez em meio ácido resultam em radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$). Na banda de valência, a transferência eletrônica para a lacuna ocorre pela reação com a água ou OH^- adsorvidos na superfície do semicondutor, o que também gera radicais hidroxilas. Essa última via de formação de radicais é uma das mais relevantes em virtude da alta concentração de moléculas de água que são adsorvidas na superfície do semicondutor. A oxidação de contaminantes no meio é feita através de reações com radicais hidroxilas que são formados *in-situ* (equações 1 a 3). Ainda há outra via para oxidação de contaminantes, a qual se processa pela reação direta da substância adsorvida na superfície do catalisador com a lacuna gerada na banda de valência (figura 1) (ZIOILLI; JARDIM, 1998; MOURÃO et al., 2009; AHMED et al., 2011). Ziolli e Jardim (1998) informam que a lacuna do catalisador TiO_2 possui potencial de oxidação de +2,6 V, e que a oxidação via lacuna assume papel importante como etapa primária na degradação de contaminantes.

O desempenho de um sistema de fotocatalise heterogênea está atrelado às condições operacionais em que opera. Os principais parâmetros de operação que influenciam nos resultados de oxidação de contaminantes são: tipo e intensidade da fonte luminosa, pH do meio, tipo e concentração da substância alvo, tipo e concentração de catalisador, agentes oxidantes e aceptores de elétrons (O_2 - aeração). Além desses, a forma de aplicação do catalisador, se em suspensão no meio ou se imobilizado em substrato, também é um parâmetro importante a ser considerado. Dentre os parâmetros citados é de interesse destacar que o pH interfere na carga superficial do catalisador e conseqüentemente influencia na sua capacidade de adsorção de moléculas orgânicas e na oxidação das mesmas (GOGATE; PANDIT, 2004; AHMED et al., 2011). Quanto ao tipo da fonte luminosa, esta pode ser artificial advinda de lâmpadas ou do sol (fonte renovável). Portanto se o contexto de aplicação da fotocatalise for sob luz solar, adaptações no tipo do catalisador tornam-se pertinentes haja vista que é preciso que este seja ativado pelos fotóns da luz incidente (PELAEZ et al., 2012).

3.1.2 Óxido de titânio

Óxido de titânio (TiO_2) é um material anfótero, pois reage com ácidos e bases, e se apresenta naturalmente em três formas cristalinas diferentes, mas todas contêm Ti^{4+} coordenado por seis oxigênios (O^{2-}) formando um octaedro. A forma anatase e rutilo são tetragonais e se diferenciam pela posição dos octaedros na célula unitária. A bruquita possui estrutura ortorrômbica (PELAEZ et al., 2012).

O emprego do semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) é o mais difundido em aplicações ambientais, visto que é biológica e quimicamente inerte, estável frente a fotocorrosão e possui baixo custo em relação a outros semicondutores disponíveis. Conforme apresentado na figura 1, o semicondutor TiO_2 na forma anatase e bruquita apresentam energia de *band gap* na região da luz ultravioleta em 387 nm (3,2 eV) e a forma rutilo em 415 nm (3,0 eV) (WANG et al., 2012; MORAIS, 2005; PELAEZ et al., 2012). No entanto, um diferencial para o uso da fotocatalise heterogênea em relação aos demais POAs, consiste no emprego de técnicas que permitem catalisadores como TiO_2 serem ativados pela luz solar (MOURÃO et al., 2009; PELAEZ et al., 2012), trazendo vantagens adicionais no que diz respeito à economia de energia.

O TiO_2 comercializado como P25 pela Degussa tem sido o catalisador de maior utilização em trabalhos com fotocatalise heterogênea. Esse material é marcado pela excelente capacidade em oxidar diversas espécies de contaminantes e em diferentes condições operacionais. O TiO_2 -P25 da Degussa é constituído por aproximadamente 75 % de fase anatase e 25 % de rutilo, apresentando área superficial $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e 21 nm de tamanho de partícula (AHMED et al., 2011).

Apesar da fase anatase já ter sido considerada a mais fotoativa ou até mesmo a única (ZIOLLI; JARDIM, 1998), o desempenho satisfatório do TiO_2 -P25 tem sido atribuído ao efeito sinérgico entre as fases anatase e rutilo. Quando o catalisador é irradiado, a fase rutilo de menor *band gap* absorve fótons que são promovidos pela a sua banda de condução. O elétron pode então ser transferido da banda de condução (BC) da fase rutilo para a banda de condução (BC) da fase anatase, diminuindo a recombinação eletron/lacuna e aumentando a separação de cargas (e^-/h^+) e conseqüentemente a atividade catalítica. Isso é possível devido a

estreita associação entre as fases bem como pelo fato da BC da fase rutilo ter potencial mais alto que a BC da fase anatase, sendo favorável a transferência do elétron de um nível maior (rutilo) para outro menor (anatase) (AHMED et al., 2011; PELAEZ et al., 2012).

Os desafios em sistemas de fotocatalise estão em desenvolver materiais semicondutores que sejam facilmente removíveis do meio reacional, que favoreçam a separação de cargas, evitando recombinação elétron-lacuna, e que ampliem a absorção do catalisador para regiões de mais baixa energia como a radiação visível (GU et al., 2012; TAKENAKA et al., 2012; LEARY; WESTWOOD, 2011; WANG et al., 2010; MOURÃO et. al., 2009).

Certamente, a opção mais simples em fotocatalise heterogênea é a dispersão do catalisador no meio reacional contendo contaminantes a serem degradados. No entanto, isto se torna um obstáculo para aplicações em larga escala. É fundamental que o catalisador possa ser separado do meio com menor custo e ainda ser viável para reuso (WANG et al., 2012). Diante disso, há relatos de trabalhos que apontam para o uso de compósitos de TiO_2 e espécies magnéticas como Fe_3O_4 , para realizar a separação por campo magnético. Além desta via, o uso de catalisador na forma de filme fino imobilizado em substrato, tipicamente vidro, passa a ser uma boa alternativa para separação (MOURÃO et al., 2009).

No que se refere ao parâmetro fonte luminosa, Parra, Malato e Pulgarin (2002) afirmam que quando se utiliza radiação artificial em processos de oxidação, o consumo de eletricidade representa cerca de 60 % do custo operacional, o que valoriza o aprimoramento do uso da radiação solar. Portanto, diversos trabalhos apontam para o uso de sistemas irradiados com luz solar para tratamento de efluentes. Esta tendência é forte em razão do uso de uma energia renovável, redução de custos e impacto ambiental (WANG et al., 2012; WANG et al., 2010).

Os esforços em ampliar a fotoresposta de TiO_2 para região da radiação visível, envolvem técnicas de dopagem com metais, dopagem com não-metais tais como carbono e nitrogênio, deposição de metais nobres como Ag e Pt, e fotossensibilização pela associação com corantes. Algumas destas técnicas, como dopagem com metais e não-metais, também atuam como separadores de cargas, evitando a recombinação elétrons-lacuna (PELAEZ, et al., 2012; GU et al., 2012; OLAD; BEHBOUDI; ENTEZAMI, 2012; TAKENAKA et al., 2012; LIAO et al., 2011;

WEI et al., 2011; LEARY; WESTWOOD, 2011; WANG et al., 2010; MOURÃO et al., 2009).

Na representação esquemática da fotocatalise heterogênea (figura 1), fica aparente a necessidade de contato das espécies químicas do meio reacional com a superfície do catalisador (semicondutor TiO_2) para que as reações oxidação e redução ocorram. Sendo assim, a área superficial do semicondutor passa a ser crucial para promover as reações de degradação de contaminantes. O desenvolvimento de materiais em escala nanométrica é bastante promissor, em razão da alta área superficial específica (GU et al., 2012; TAKENAKA et al., 2012; WANG et al., 2010; MOURÃO et al., 2009), além da possibilidade destes sistemas apresentarem novas propriedades relacionadas com esta escala de tamanho, o que pode contribuir ainda mais para processos catalíticos.

Nos itens a seguir serão apresentados as novas estratégias para aprimoramento de fotocatalise heterogênea sob luz visível/solar no âmbito de nanoestruturas envolvendo nanopartículas de TiO_2 , polianilina como fotossensibilizador e nanotubos de carbono para retardo da recombinação elétron-lacuna.

3.1.3 Nanocompósitos em Fotocatalise Heterogênea

Os materiais compósitos são formados pela combinação de dois ou mais materiais diferentes, que apresentam propriedades únicas e sinérgicas, diferentes daquelas de seus componentes individuais (ZARBIN, 2007). Dentre os vários nanocompósitos, serão destacados aqueles com potencial para fotodegradação na região do visível e retardo da recombinação elétron-lacuna. Os nanocompósitos a serem estudados neste trabalho são aqueles formados por nanopartículas de TiO_2 /polianilina e TiO_2 /polianilina/NTCs.

Pesquisas de revisão bibliográfica realizadas nas bases de dados on-line disponibilizadas pelo Portal de Periódicos da Capes, mostraram resultados significativos em fotodegradação pelo uso de nanocompósitos de Polianilina e TiO_2 (PANI. TiO_2) sob radiação visível ou solar. A tabela 1 sumariza todos os estudos

encontrados restringindo apenas aqueles que utilizaram partículas (esféricas) de TiO₂, luz solar ou visível e polianilina.

Tabela 1: Estudos de fotocatalise, sob luz visível ou solar, de contaminantes por catalisadores envolvendo polianilina e partículas de TiO₂.

(continua)				
Nano-catalisador	Contaminante	Condições de catálise	Eficiência	Referência
PANI.TiO ₂ anatase 80 nm <i>core-shell</i> *	Azul de Metileno (AM) 10 mg L ⁻¹	- Solar, 90 min. - Catalisador: 2 g L ⁻¹ -pH 6,8	Descoloração: Compósito ~ 80 % TiO ₂ ~ 30 %	Min, Fang e Han (2007) Wang e Min (2007)
PANI.TiO ₂ P25: 30 nm <i>core-shell</i> *	AM ^{##} : 10 mg L ⁻¹ Rodamina b (RB): 10 mg L ⁻¹	- Lâmpada Xenon e filtro (λ > 450 nm) - 100 min (RB ^{&}) - 300 min (AM ^{##}) - Catalisador: 0,5 g L ⁻¹	Descoloração: - AM: ~ 88 % k: 0,0071 min ⁻¹ - RB: ~ 97 % k: 0,0229 min ⁻¹ - TiO ₂ : AM: k: 0,0005 min ⁻¹ RB: k: 0,0027 min ⁻¹	Zhang et al. (2008)
PANI.TiO ₂ Anatase ~14nm <i>core-shell</i> *	Fenol 50 mg L ⁻¹	- Lâmpada Halógena e filtro (λ > 400 nm): - 300 min. - Catalisador: 1,0 g L ⁻¹	Remoção Compósito ~ 65 % TiO ₂ ~ 45 %	Li et al. (2008a)
PANI.TiO ₂ anatase 15 nm <i>core-shell</i> *	Fenol 50 mg L ⁻¹	- Solar - 120 min. - Catalisador: 1,0 g L ⁻¹	Remoção: Compósito ~ 35 % TiO ₂ ~ 20 %	Li et al. (2008b)
PANI.TiO ₂ P25 ~ 25 nm <i>core-shell</i> *	AM ^{##} : 10 mg L ⁻¹	- Lâmpada sódio e filtro (λ > 400 nm): - 120 min. - Catalisador: 1,0 g L ⁻¹	Descoloração: Compósito ~ 82 % TiO ₂ ~ 68 %	Wang et al. (2010)
PANI.TiO ₂ 39 nm <i>core-shell</i> e nanofibras decoradas***	AM ^{##} : 3,20 mg L ⁻¹	- Lâmpada iodeto e filtro (λ > 400 nm) - 120 min.	Descoloração: Compósito ~ 30 % TiO ₂ ~ 15 %	Prastomo et al. (2011)
PANI.TiO ₂ P25 ~ 21 nm	4-Clorofenol: 10 mg L ⁻¹ RB ^{&} : 10 mg L ⁻¹	- Lâmpada Xenon e filtro (λ > 450 nm) - 30 min (RB) - 7h (4-CP) - Catalisador: 0,5 g L ⁻¹	Compósito: 4-CP: ~ 50 % RB: ~ 50 % Remoção de COT [#] 4-CP: ~ 31 %	Liao et al. (2011)
PANI.TiO ₂ anatase 7,8 nm rutilo 12,5 nm nanofibras decoradas***	AM ^{##} : 6 mg L ⁻¹ RB ^{&} : 6 mg L ⁻¹	- Lâmpada Halógena e filtro (λ > 420 nm) - 40 min (RB) - 4 h (AM). - Catalisador: 1,0 g L ⁻¹ - pH 2,5	Descoloração: - Compósito: AM: ~ 5 % RB: ~ 75 % - TiO ₂ : AM: ~ 30 % RB: ~ 40 %	Gu et al. (2012)

Tabela 1: Estudos de fotocatalise, sob luz visível ou solar, de contaminantes por catalisadores envolvendo polianilina e partículas de TiO₂.

(conclusão)				
PANI.TiO ₂ P25: 21 nm <i>core-shell</i> *	Alaranjado de metila: 10 mg L ⁻¹	- Lâmpada Halógena e filtro (λ > 400 nm) - 120 min - Catalisador: 0,2 g L ⁻¹	Descoloração: - Compósito: ~ 50 % - TiO ₂ : ~ 30 %	Olad, Behboudi e Entezami (2012)
PANI.TiO ₂ anatase 4,5 nm <i>core-shell</i> *	AM ^{##} : 3,2 mg L ⁻¹ RB ^{&} : 4,8 mg L ⁻¹	- Luz solar simulada (lâmpada sem filtro) - 6 h - Solução satura com O ₂ - Catalisador: 1,0 g L ⁻¹	Descoloração: - Compósito: AM: ~ 42 % RB: ~ 98 % - TiO ₂ : AM: ~ 3 % RB: ~ 18 %	Radoicic et al. (2013)
PANI.TiO ₂ P25: 25 nm <i>core-shell</i> *	Corante Reativo 4 30 mg L ⁻¹	- Lâmpada Fluorescente e filtro para UVA. Emissão de 311 W m ⁻² para fração visível. - Aeração - Catalisador imobilizado - 60 min	Descoloração: - Compósito: ~ 85 % - TiO ₂ : ~ 35 %	Razak, Nawi e Haithan (2014)
PANI.TiO ₂ Anatase e Rutilo ~ 21 nm Nanotubos de PANI decorados com TiO ₂	AM ^{##} : 10 mg L ⁻¹ <i>E. Coli.</i>	- Luz visível (λ > 400 nm) - Catalisador : AM: 1,0 g L ⁻¹ - 5h <i>E. Coli</i> : 100 µg mL ⁻¹ - 16h	Descoloração: - Compósito: ~ 85 % - TiO ₂ : ~ 39 % ----- Inibição da <i>E. Coli.</i> - Compósito: ~ 98 % - TiO ₂ : ~ 75 %	Jeong et al. (2014)

Fonte: Portal de Periódicos Capes, palavras chaves: polyaniline, photocatalysis e TiO₂.

* *Core-shell*: morfologia “casca-carço” quando há camada de polímero encapando a nanopartícula.

** k: constante cinética de degradação de pseudo-primeira ordem.

***: Fibras de polianilina encobertas por partículas de TiO₂

COT: Carbono orgânico total, ## AM: Azul de metileno, & RB: Rodamina b.

O levantamento apresentado na tabela 1 mostra que apesar das recentes publicações, ainda há diversos aspectos a serem explorados. Não apenas em desenvolvimento de novos catalisadores envolvendo polianilina e TiO₂, mas também em consolidá-los em função de outras variáveis operacionais de um sistema de fotocatalise heterogênea. Fica claro que os trabalhos na grande maioria utilizaram soluções aquosas de padrões de corantes (azul de metileno e rodamina b) como substrato modelo para degradação, no entanto sabe-se que a eficiência e tempo de catálise dependem do tipo de molécula orgânica usada (AHMED et al., 2011). Outro aspecto importante é avaliar o comportamento dos catalisadores sob luz solar natural ou simulada, devido ao objetivo principal em utilizar a polianilina como fotossensibilizador para aproveitamento da energia solar. Demais condições como aeração, pH e concentração de catalisador da mesma forma devem ser exploradas,

o que abre um amplo campo de trabalhos em fotocatalise baseada em catalisadores formados por polianilina e TiO_2 .

Quanto aos compósitos formados por NTCs, polianilina e TiO_2 , não foram encontrados estudos de sua aplicação em fotocatalise heterogênea, mas esse tipo de compósito já tem sido sintetizado e aplicado em sistemas absorvedores de micro-ondas (PHANG et al., 2008).

Nos trabalhos apresentados na tabela 1 os autores sugerem que a polianilina atua como fotossensibilizador, promovendo a absorção da luz visível pelo nanocompósito; isto decorre do fato de possuir *band gap* nesta faixa de energia ($\lambda \sim 700 - 850 \text{ nm}$) (WALLACE et al., 2009). Quando a polianilina é irradiada com luz visível, elétrons da BV são promovidos para BC e na sequência são transferidos para a banda de condução do TiO_2 . Isso promove a separação de cargas e evita a rápida recombinação elétron-lacuna. A partir dos elétrons na banda de condução do TiO_2 , reações com oxigênio dissolvido ocorrem para levar a geração do radical hidroxila (figura 1).

Os próximos itens apresentam os principais conceitos e características da polianilina e NTCs que fundamentam o desenvolvimento e aplicação de nanocatalisadores fotossensibilizados.

3.2 POLÍMEROS CONDUTORES

A partir da década de 70, descobertas mostraram a possibilidade de polímeros, convencionalmente, isolantes apresentarem condutividade elétrica apreciável, aproximando-se até mesmo um caráter metálico. A descoberta dessa nova característica fez surgir os chamados “Polímeros Condutores” que conferiu aos pesquisadores Alan MacDiarmid, Alan Heeger, e Hideki Shirakawa o Prêmio Nobel de Química em 2000 (WALLACE et al., 2009; INZELT, 2008; LEE et al., 2006; BRÉDAS; STREET, 1985).

Polímeros intrinsecamente condutores são sistemas conjugados, em decorrência da alternância de ligações duplas e simples ao longo da cadeia. Os elétrons de caráter π das duplas ligações podem ser removidos ou adicionados

facilmente para formar íon polimérico (forma condutora) via reações de redox (dopagem). Quando há remoção de elétrons (oxidação da cadeia) a dopagem é chamada de tipo-*p*, e a cadeia polimérica é acompanhada por cátions; já a adição de elétrons (redução da cadeia) a dopagem é tipo-*n* e ao polímero é incorporado ânions. O processo de dopagem tipo-*p* é o mais recorrente em polímeros. A estrutura do material na forma condutora é preservada, pois não há ruptura de ligações simples σ , além disso, a cadeia polimérica é apenas parcialmente oxidada ou reduzida. Exemplos deste tipo de polímeros são polipirrol e polianilina (INZELT, 2008; BRÉDAS; STREET, 1985).

3.2.1 Modelo de condutividade de polímeros intrinsecamente condutores

A condução de portadores de carga em polímeros intrinsecamente condutores ocorre pelo movimento de elétrons deslocalizados através dos sistemas conjugados. O transporte de cargas tem sido descrito conforme o modelo de bandas característico de materiais sólidos (INZELT, 2008; BRÉDAS; STREET, 1985).

Em polímeros, assim como em cristais, os níveis de energia das moléculas formam bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos de maior energia e ocupados por elétrons (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) formam a banda de valência (BV), e os níveis de energia mais baixa que estão sem elétrons (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbitals*) formam a banda de condução (BC). A diferença de energia que separa as bandas, ou seja, o espaçamento entre elas é chamado de *band gap*. As propriedades eletrônicas intrínsecas dos materiais são dependentes do valor do *band gap* e também fundamentam a classificação de materiais como condutor, semicondutor ou isolante, cuja representação esquemática encontra-se na figura 2 (INZELT, 2008; BRÉDAS; STREET, 1985).

Em um material condutor, como os metais, existe sobreposição entre as bandas de valência e condução, por esta razão esses materiais apresentam alta condutividade, uma vez que os elétrons tem livre mobilidade. Nos semicondutores, há um espaçamento de energia, o *band gap*, entre as bandas BC e BV, o qual é relativamente pequeno; por isso apresentam condutividade quando recebem energia

térmica ou luminosa suficiente para promover os elétrons da BV para BC, gerando o par elétron – lacuna (e^-/h^+), responsáveis pela condução. Já nos materiais isolantes, o valor de *band gap* é relativamente alto, não sendo favorecido o processo de condução, este é caso dos polímeros na forma desdopada.

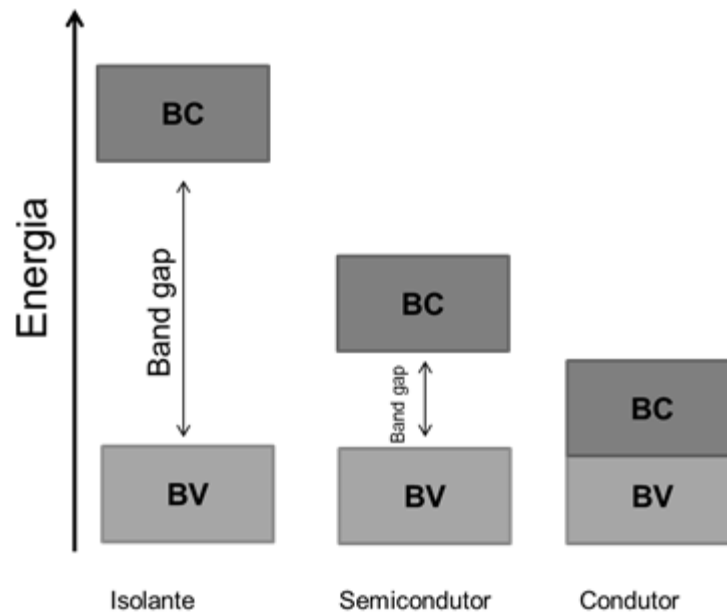


Figura 2: Modelo de bandas para materiais isolante, semicondutor e condutor.
 *Banda de valência (BV), Banda de Condução (BC) e Intervalo entre bandas (Band gap).
 Fonte: Adaptado de Atkins e Jones (2001, p. 252).

O mecanismo de condução de portadores de carga num polímero dopado não pode ser compreendido da mesma forma como para o dióxido de titânio (semicondutor), o processo envolve outras entidades como sólitons, pôlarons e bipôlarons. Esses portadores de carga tem origem na distorção reticular (relaxação) da cadeia do polímero ao redor da carga gerada durante a dopagem (BRÉDAS; STREET, 1985).

A condutividade de polímeros orgânicos tem início na ionização da cadeia polimérica que ocorre na dopagem. Quando uma carga é gerada na cadeia, é energeticamente favorecida a sua localização através de distorção (relaxação) da estrutura ao redor dessa carga. A geometria do estado fundamental é distorcida para que no estado ionizado, a estrutura possa assumir uma geometria mais estável, mas para isso é, inicialmente, gasto energia (E_{dis}). A transição de um estado fundamental

para um estado ionizado consome energia (E_{IP-v}), mas parte dessa energia gasta é recuperada quando há relaxação da cadeia (E_{rel}). Desta forma a ionização ocorre com menor energia (E_{IP-d}) conforme demonstrado na figura 3. O estado ionizado com relaxação (E_{rel}) somente é favorecido se a energia resultante, $E_{IP-v} - E_{IP-d} (\Delta\varepsilon)$, for maior que a energia gasta inicialmente para fazer a distorção (E_{dis}). Esse processo resulta no surgimento de estados eletrônicos localizados no espaçamento entre bandas, devido ao ganho de energia ($\Delta\varepsilon$) pelos orbitais HOMO e redução do nível de energia de orbitais LUMO (figura 4 (A)) (BRÉDAS; STREET, 1985).

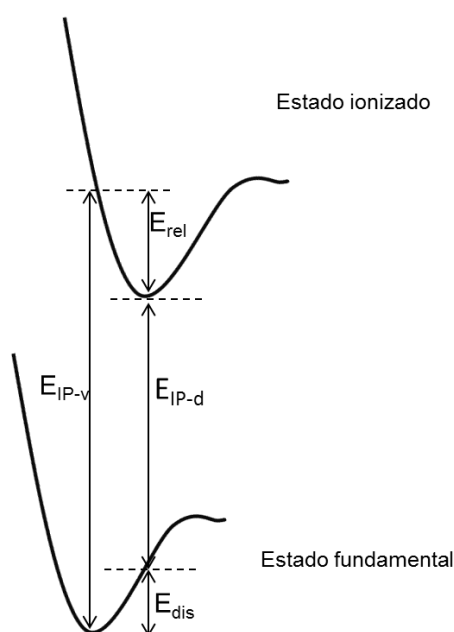


Figura 3: Ilustração do processo de ionização em uma molécula orgânica.
Fonte: Adaptado de Bredás e Street (1985, p. 310).

A ionização, pela retirada de um elétron, forma um íon radical de spin $\frac{1}{2}$, que está associado com uma distorção da estrutura e geração de estados eletrônicos localizados no gap, conhecido como estado polariônico. Se há retirada de outro elétron do estado polariônico, ocorre a formação de um dicátion sem spin e a estrutura apresentará estados eletrônicos chamados de bipôlaron. Associado ao bipôlaron há grande distorção da cadeia e por isso é um estado mais localizado e com nível de energia maior que o polariônico. A formação de um bipôlaron também

implica que o ganho de energia pela distorção compensa a repulsão coulômbica das cargas de mesmo sinal (figura 4(B)) (INZELT, 2008; BRÉDAS; STREET, 1985).

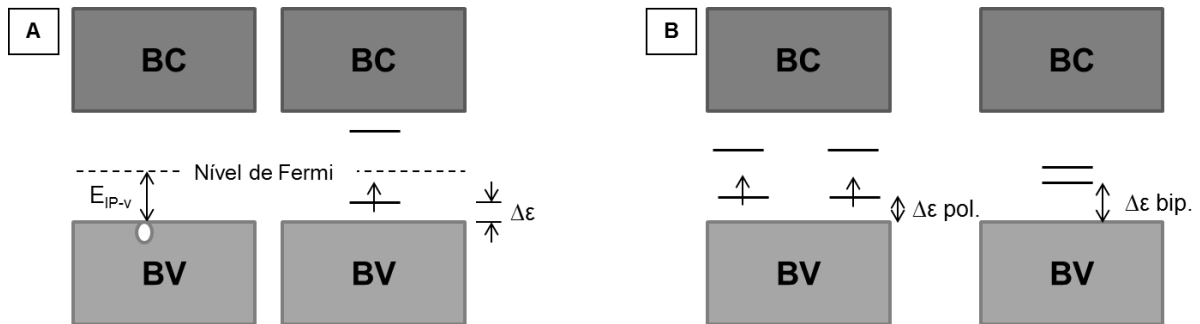


Figura 4: Ilustração de estrutura de bandas de um polímero em ionização e a formação de pôlaron (A). Estrutura de banda com dois pôlaron e a direta um bipôlaron (B).

Fonte: Adaptado de Bredás e Street (1985, p. 311).

A condutividade em polímeros condutores é bastante pronunciada se a cadeia é longa e sem defeitos (INZELT, 2008; WANG et al. 1991). Apesar da condutividade mais expressiva ser em razão do movimento de portadores de carga (bipôlaron ou pôlaron) intra-cadeia, processos de condução via “salto” de elétrons entre cadeias e tunelamento também podem ser ativos, e são considerados processos não-intrínsecos de condução (INZELT, 2008).

O aspecto das cadeias, que formam o material polimérico condutor é heterogêneo, que contém regiões ordenadas cristalinas e condutoras (“ilhas metálicas”) envoltas por regiões amorfas não condutoras (figura 5 (A)). Nas ilhas ordenadas as cadeias encontram-se dispostas paralelamente o que favorece a sobreposição de orbitais π e a conjugação entre cadeias. Essas condições refletem em alta condutividade dessas regiões cristalinas. Nas regiões amorfas as cadeias estão torcidas de forma que há pouca sobreposição de orbitais π e conjugação, por isso há pouca condutividade nessas regiões e elas se comportam como barreiras para condutividade. Entretanto o material como um todo apresenta condutividade considerável em virtude do processo de tunelamento entre as regiões condutoras. A figura 5 (B) apresenta que o acoplamento entre as ilhas metálicas ocorre por tunelamento através de estados localizados de cadeias na região amorfa (WALLACE et al., 2009; INZELT, 2008; SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).

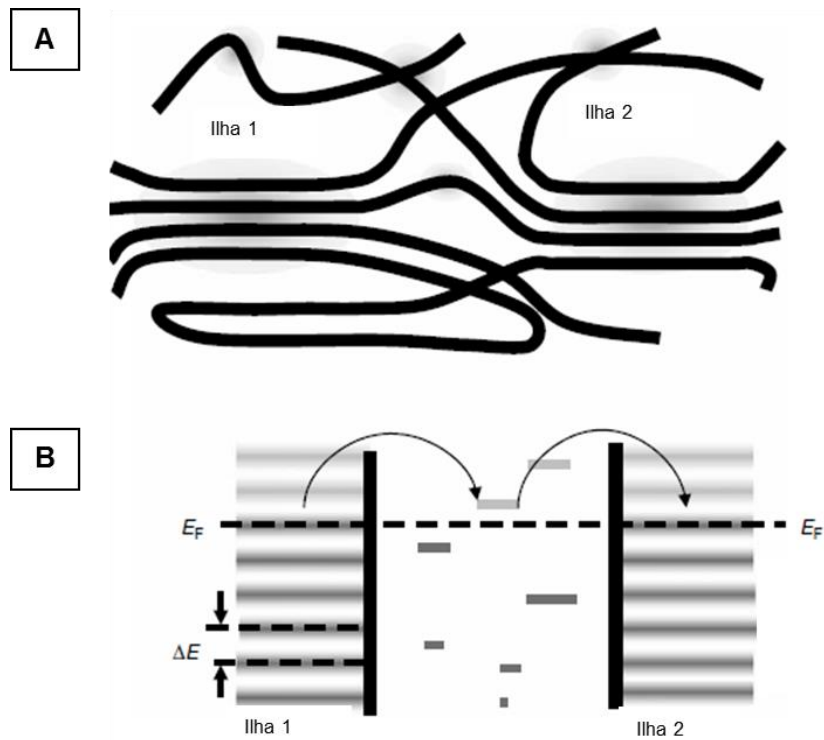


Figura 5: Ilustração esquemática do caráter heterogêneo de um material polimérico condutor, contendo regiões cristalinas e amorfas (A). Representação do acoplamento entre regiões cristalinas condutores através de tunelamento (B).

Fonte: Adaptado de Skotheim e Reynolds (2007, p. 15-11)

A condutividade também é função do grau de dopagem e oxidação das cadeias, e estrutura do dopante que serão discutidos nos próximos itens para o caso específico do polímero condutor conjugado polianilina. Esse polímero tem sido muito estudado como fotossensibilizador em sistema de fotocatalise, e ainda apresenta baixo custo e facilidade de síntese por isso os próximos itens abordarão suas principais características.

3.2.2 Polianilina

A Polianilina (PANI) foi um dos primeiros polímeros condutores descoberto, em 1862 Henry Letheby preparou polianilina a partir da oxidação anódica da anilina, que mostrou comportamento eletrocromico (Letheby, 1862 Apoud INZELT, 2008). A

partir da década de 80, as propriedades elétricas, ópticas entre outras, desse polímero, foram estudadas com maior profundidade e então surgiram várias aplicações promissoras.

A polianilina possui diversas características que a difere dos demais polímeros condutores, como por exemplo, sua elevada estabilidade térmica e a exposição à luz, o que confere boa capacidade de reuso do material. Anilina, monômero que precede a polimerização à polianilina, possui baixo custo e a reação de formação do polímero é relativamente simples. Além dessas características, a polianilina possui sistema de conjugação de elétrons, ou seja, alternância de ligações simples e duplas, cuja estrutura determina, alta mobilidade de carga, boa separação de cargas e alto coeficiente de absorção na região da luz visível em comprimentos de ondas de 450 e 800 nm. Estes aspectos configuram a polianilina como polímero condutor de grande interesse em diversas aplicações (GU et al., 2012; SALVATIERRA, 2010; WANG et al., 2010; LI et al., 2008a).

As aplicações da polianilina compreendem em sensores/biosensores, transistores, dispositivos armazenadores de memória, supercapacitores, coberturas antiestáticas e anticorrosivas, dispositivos fotovoltaicos e eletrocromicos, e músculos artificiais (WALLACE et al., 2009; INZELT, 2008; SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007). No que se refere à fotocatalise, a polianilina condutora apresenta-se na cor verde, e atua como fotossensibilizador auxiliando na ativação de semicondutores, como TiO_2 , mediante exposição a radiação visível (GU et al., 2012; OLAD; BEHBOUDI; ENTEZAMI, 2012; LIAO et al., 2011; WEI et al., 2011; WANG et al., 2010; LI et al., 2008a; LI et al., 2008b).

A polianilina pode ser obtida em três principais estruturas distintas que diferem entre si pelo estado de oxidação da cadeia (figura 6). O estado de oxidação da cadeia do polímero é função da proporção de unidades de repetição nas formas oxidada e reduzida que a constitui. Esse polímero é constituído por unidade de repetição que contém porções com dois anéis aromáticos benzenóides (forma reduzida) e outra com um anel benzenóide e um quinóide (forma oxidada). Completando a estrutura há presença do átomo de nitrogênio entre os anéis, sendo que na porção reduzida esse átomo apresenta-se na forma de amina e na porção oxidada como imina. As três estruturas em diferentes estados de oxidação são conhecidas como bases e são denominadas de base leucoesmeraldina, base

esmeraldina e base pernigranilina. A primeira base está na forma completamente reduzida, já a base esmeraldina apresenta-se parcialmente oxidada, e a terceira base está completamente oxidada (WALLACE et al., 2009; INZELT, 2008; HUANG; HUMPHREY; MACDIARMID, 1986).

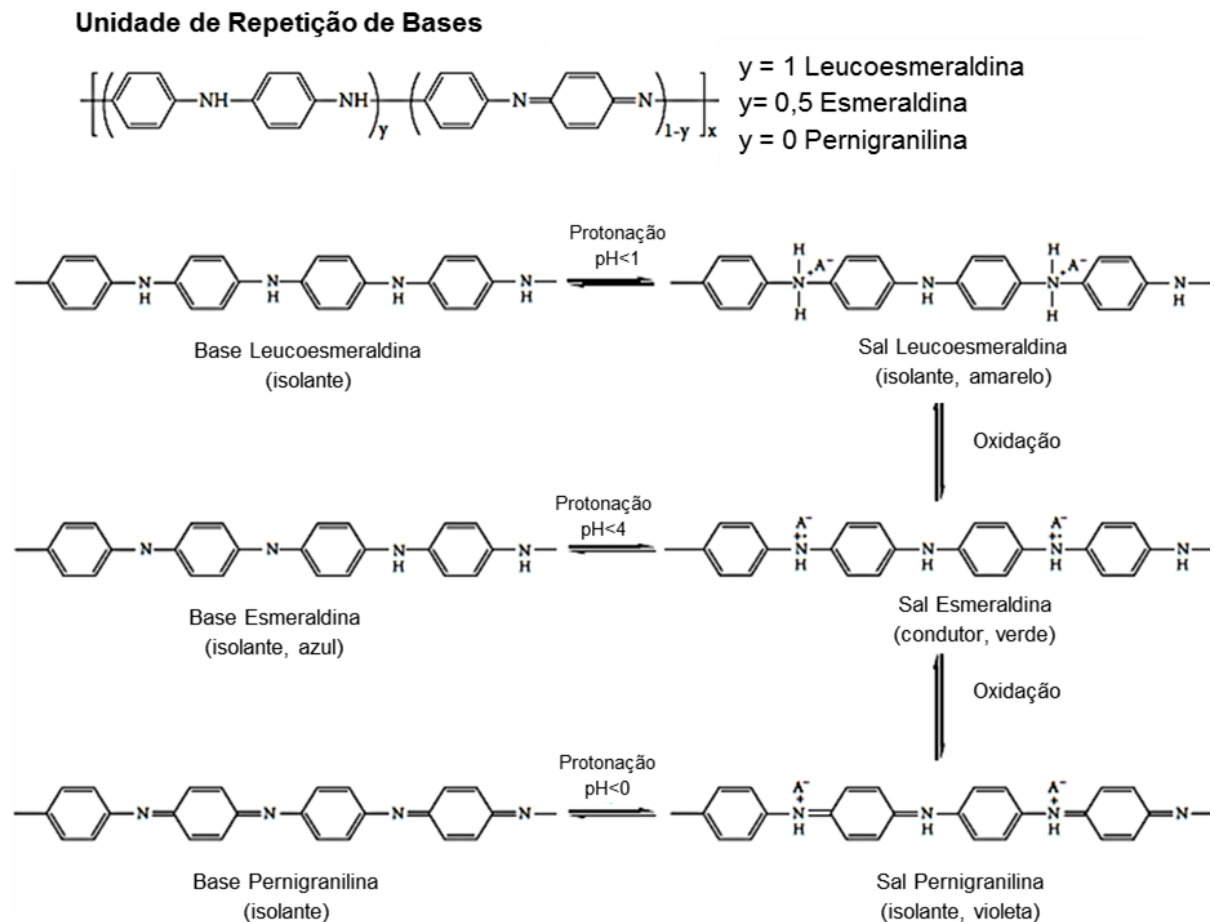


Figura 6: Unidade de repetição de bases da polianilina. Esquema de processos de transformações entre bases e sais da polianilina.
 Fonte: Adaptado Wallace et al. (2009 p. 137 e 184)

Conforme apresentado na figura 6, as formas básicas da polianilina podem ser dopadas por protonação no átomo de nitrogênio através de ácidos fortes. Nos sítios básicos (aminas e iminas) do polímero a dopagem ocorre pela adição de prótons que promove uma despopulação parcial do sistema π (oxidação parcial), como é o caso de dopagem tipo p . Desta forma é no átomo de nitrogênio que há variação de carga na cadeia e por isso há necessidade de contra-íon para neutralizar a carga gerada. Outro aspecto importante na dopagem por protonação é

que não há variação de número de elétrons na estrutura, além disso, resulta em extensa conjugação do sistema π de elétrons que é fator importante para o polímero apresentar condutividade elétrica. As formas protonadas da polianilina são conhecidas como sais. A figura 6 mostra que apenas o sal esmeraldina está na forma de cátion radical e condutora (WALLACE et al., 2009; HUANG; HUMPHREY; MACDIARMID, 1986).

Algumas aplicações da polianilina na forma esmeraldina são decorrentes da característica de reversibilidade da dopagem (protonação/desprotonação). A troca entre forma condutora e não condutora, e vice e versa, pode ser facilmente operada em função de mudança de pH ou potencial elétrico que o polímero está submetido (WALLACE et al., 2009; INZELT, 2008; SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007; HUANG; HUMPHREY; MACDIARMID, 1986).

No sal esmeraldina, os grupos imina são preferencialmente protonados, resultando numa completa simetria contendo um átomo hidrogênio e carga positiva igual em todos os átomos de nitrogênio e estabilidade por ressonância. Isso ocorre por que nesse sal as unidades de repetição na forma oxidada (quinoide/imina) e reduzida (benzenóide/amina) estão em proporções iguais (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007; HUANG; HUMPHREY; MACDIARMID, 1986).

A dopagem por protonação da base esmeraldina se traduz nas alterações já mencionadas no item 3.2.1, no caso específico da polianilina, a protonação das iminas forma a estrutura bipolarônica que por sua vez é rearranjada, via reação redox interna, em duas estruturas polariônicas deslocalizadas (figura 7) (WALLACE et al., 2009; VARELA-ÁLVAREZ; SORDO; SCUSERIA; 2005).

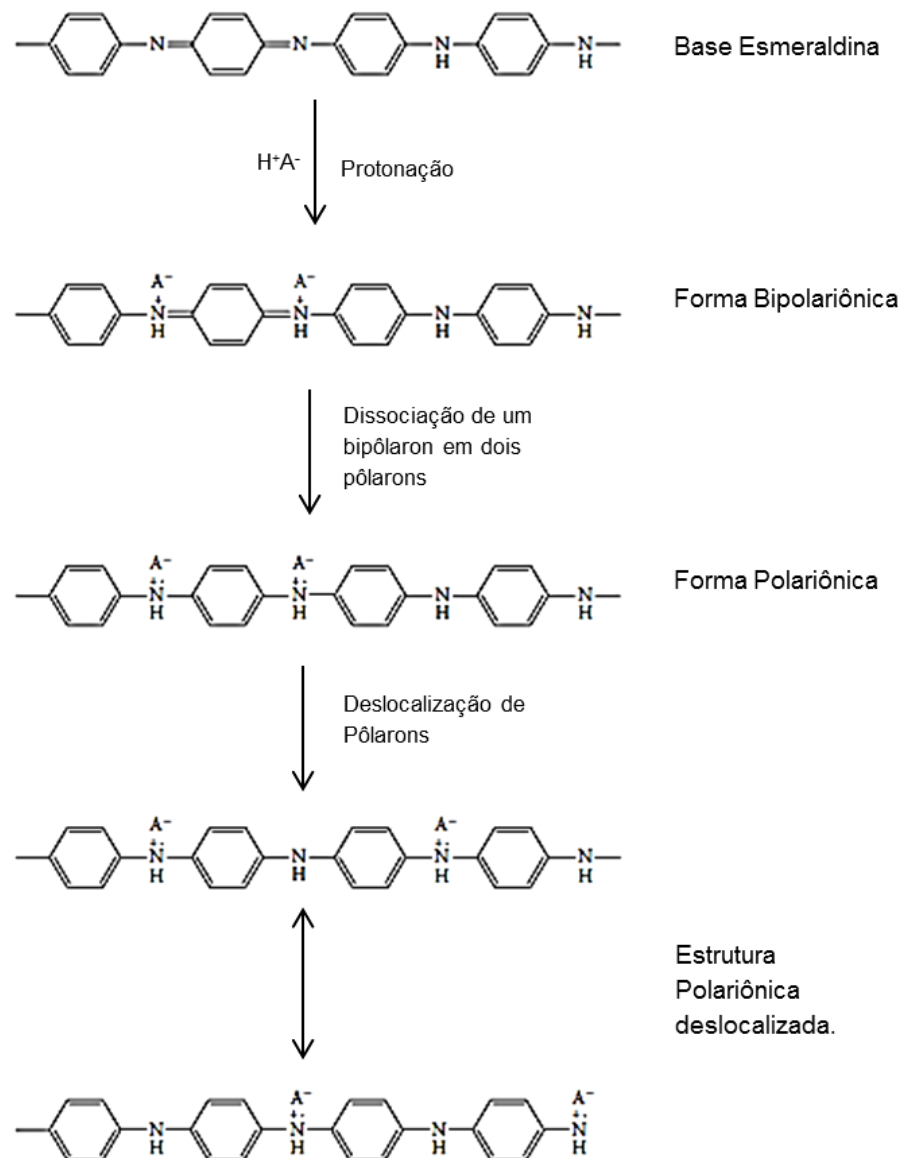


Figura 7: Formação de estruturas bipolarônicas e polariônicas na polianilina.
 Fonte: Adaptado Wallace et al. (2009 p.180)

Cálculos teóricos indicam que a forma bipolarônica é a mais energeticamente favorecida que a polariônica, entretanto dados experimentais indicam que a estrutura polariônica é que promove a alta condutividade da polianilina. A presença de interações coulombianas e desordem local auxiliam na estabilização da forma de pôlarons deslocalizados (WALLACE et al., 2009; HUANG; MACDIARMID, 1993; STAFSTRÖM et al., 1987). A presença de bipôlarons está associada às condições drásticas de protonação, quando as aminas também são protonadas. Segundo Huang e MacDiarmid (1993), a estrutura bipolarônica é formada em presença de

ácido sulfúrico em concentração a partir de 75 %; nessa condição a conjugação é quebrada o que favorece a mudança de pôlarons para bipôlarons. A condutividade do sal esmeraldina é máxima quando 50 % do polímero está protonado, o que corresponde aos grupos imina. Níveis inferiores de protonação ou superiores, quando alguns grupos aminas estão protonados, leva a interrupção da deslocalização da carga na estrutura do polímero, e assim há redução da condutividade (WALLACE et al., 2009).

3.2.2.1 Conformação da polianilina

Além do grau de dopagem da base esmeraldina e a conformação das cadeias poliméricas também são fatores determinantes na condutividade e nas propriedades ópticas da polianilina.

A exposição da polianilina dopada inicialmente com ácido canforsulfônico ao solvente *m*-cresol, é um exemplo de processo que altera a conformação das cadeias, também chamado de dopagem secundária. A partir desse processo as cadeias que, em outras condições de dopagem e solvente, apresentariam conformação enovelada passam a ter conformação mais estendida (WALLACE et al., 2009; XIA et al., 1995; MACDIARMID; EPSTEIN, 1995), o que facilita o processo de transporte, aumentando sua condutividade. As principais contribuições da dopagem secundária são o aumento significativo de condutividade para valores próximos de 200 S cm^{-1} e nova estrutura de bandas (WALLACE et al., 2009).

A polianilina na conformação enovelada apresenta três transições eletrônicas típicas em 360 nm referente a transição da banda π para a π^* , em 440 nm e 780 nm referente a pôlaron para π^* e π para pôlaron. Já na conformação estendida, a torção entre os anéis benzênicos é removida, assim a interação entre pôlarons na cadeia é acentuada e por isso ocorre a deslocalização e maior extensão da conjugação π . Desta forma é observado que a transição em 780 nm (pôlaron localizado) é alterada para uma larga banda em 1000 nm a 2600 nm (pôlaron deslocalizado) e ainda ocorre o desaparecimento do *bandgap* entre a banda π e

pôlaron. A figura 8 apresenta estrutura de bandas para as duas conformações. (WALLACE et al., 2009; XIA et al., 1995; MACDIARMID; EPSTEIN, 1995).

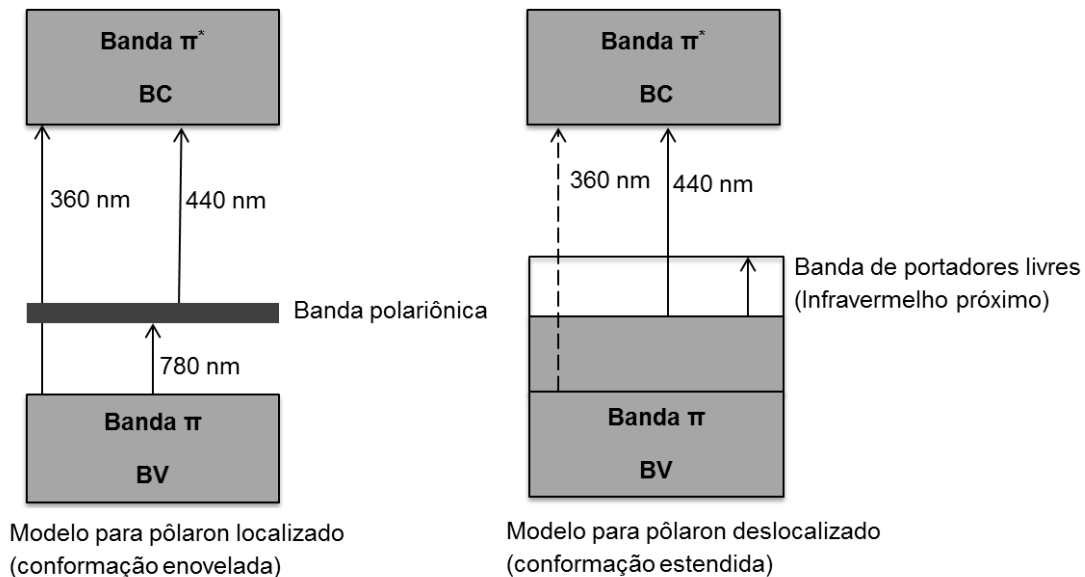


Figura 8: Esquema da estrutura de bandas para a polianilina em função da conformação de cadeia.

Fonte: Adaptado de Xia et al. (1995 p. 444)

3.2.2.2 Síntese de polianilina

Os métodos de síntese encontrados para obtenção de polianilina são a polimerização eletroquímica, fotoquímica, química, catalisada por enzimas e polimerização empregando aceptores de elétrons. Em função da facilidade para produção de grandes quantidades de polímero, o método por síntese química é o mais aplicado para fins comerciais e para estudos que exijam quantidades significativas de massa (WALLACE et al., 2009; INZELT, 2008).

A polimerização química da anilina requer um agente oxidante e um meio aquoso bastante ácido (pH 0 – 2) para viabilizar a solubilização do precursor (anilina), evitar ramificações na cadeia, além de atuar como dopante (TRAN et al., 2011; WALLACE et al., 2009). No meio ácido normalmente se faz uso de HCl, H₂SO₄, HClO₄ e HNO₃. Esse parâmetro de síntese pode influenciar na morfologia, como é o caso do ácido HClO₄ que forma estruturas mais compactas. Além disso,

estudos de síntese em meios menos ácidos ($\text{pH} > 3$) mostraram novas classes de polímero, e ainda sínteses em meio básico com NaOH já revelaram novas estruturas como nanotubos e microsferas (WALLACE et al., 2009).

O oxidante mais amplamente utilizado é o persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ com potencial padrão de oxidação 1,94 V, mas outros oxidantes como peróxido de hidrogênio e cloreto de ferro III também são empregados. A escolha do oxidante poderá influenciar na morfologia, condutividade, rendimento e degradação da cadeia polimérica. Conforme demonstrado por Oliveira (2005) a morfologia fibrilar da polianilina é obtida quando utilizado persulfato de amônio, ao passo que, com nitrato de ferro III há formação de massa polimérica. Outro parâmetro de síntese importante é razão molar oxidante:anilina que frequentemente é empregada numa proporção de 1:1 (GU et al., 2012; HUANG et al., 2011; LI et al., 2008a; LI et al., 2006). No entanto este parâmetro foi aprimorado por Pron et al. (1988) que considerou o processo de oxi-redução na polimerização. Isso envolve em média 2,5 elétrons perdidos para cada monômero de anilina, número de elétrons (n_e) necessários para reduzir o oxidante (no uso de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ este valor é 2), número de mols de anilina (n_{an}) e número de mols de oxidante (n_{ox}). A relação dessas variáveis é dada pelo parâmetro K (Equação 04):

$$K = \frac{2,5 n_{\text{an}}}{n_{\text{ox}} n_e} \quad (04)$$

Estudos demonstraram que sínteses com o persulfato de amônio e excesso de anilina ($K \sim 5$) resultaram em polianilina com maior condutividade (RODRIGUES; PAOLI, 1991; PRON et al., 1988).

A polimerização química da anilina com persulfato de amônio envolve quatro etapas distintas, conforme apresentado na figura 9. A primeira etapa envolve a formação do cátion radical anilínio pelo agente oxidante, já a segunda etapa é marcada pelo acoplamento desses radicais nas posições -N e *para*; na sequência

ocorre a rearomatização formando o dímero. A propagação da cadeia consiste inicialmente na oxidação dos dímeros seguido pelo acoplamento com novos radicais (etapa 3). Essa síntese é evidenciada por mudanças de coloração que refletem cada etapa da reação. A solução até conclusão da etapa 2 apresenta coloração rosa em função dos dímeros que se formam. Na etapa 3, quando as cadeias do polímero se formam, há alta concentração de oxidante e por isso esses produtos se apresentam bastante oxidados na forma de sal pernigranilina o qual é caracterizado pela forte coloração azul. A partir do esgotamento do oxidante inicia-se a etapa 4 na qual o sal pernigranilina é reduzido pela anilina remanescente para formar o sal esmeraldina de coloração verde (WALLACE et al., 2009).

Elevadas temperaturas de síntese promovem produtos de baixa massa molar, e podem favorecer ramificações na cadeia do polímero em função de acoplamentos na posição *orto*. Esse tipo de defeito compromete a conjugação de elétrons refletindo negativamente na condutividade elétrica. A polimerização química da anilina com persulfato de amônio ocorre em temperatura ambiente, no entanto diversos trabalhos reportam sínteses realizadas em temperaturas entre 0 a 5°C a fim de prevenir defeitos (GU et al., 2012; WANG et al., 2010; WALLACE et al., 2009; RODRIGUES; PAOLI, 1991).

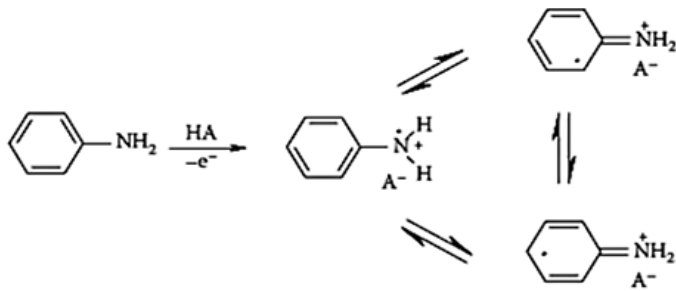
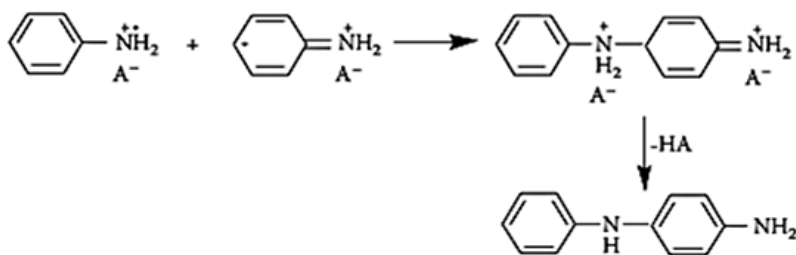
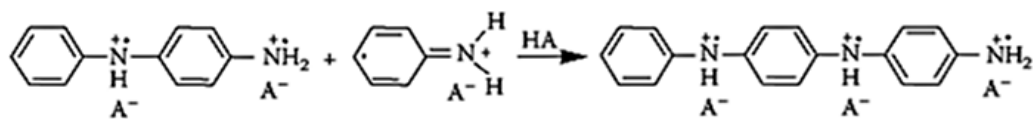
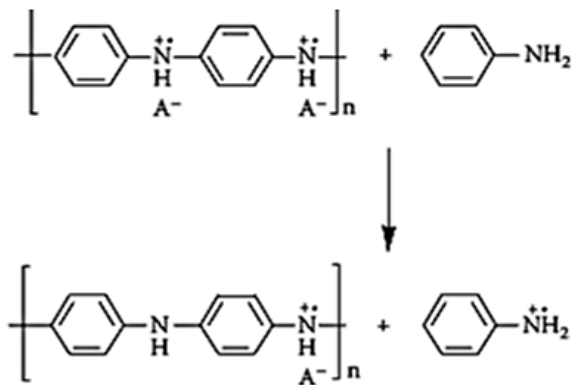
Etapa 1: Oxidação do Monômero**Etapa 2: Acoplamento do radical e rearomatização****Etapa 3: Propagação da cadeia****Etapa 4: Redução do sal pernigranilina para sal esmeraldina**

Figura 9: Representação do mecanismo de síntese química da polianilina.
 Fonte: Adaptado Wallace et al. (2009 p. 139 e 144)

3.2.2.3 Polianilina Nanoestruturada

O aprimoramento da polianilina como material polimérico condutor levou ao desenvolvimento de métodos de sínteses que formassem estruturas nanométricas

(nanofibras, tubos, fios e esferas) (TRAN et al., 2011). A morfologia de nanofibras pode oferecer melhor desempenho em razão da alta área superficial, boa dispersão em água, maior condutividade e menor formação de defeitos (LEE et al., 2006; HUANG; KANER, 2006; LEE et al., 2005).

Os métodos reportados na literatura para obtenção de nanofibras consistem em uso de moléculas estruturantes (*soft templates*) como surfactantes e polieletrólitos, polimerização por sistema interfacial, polimerização em soluções diluídas e mistura rápida (TRAN et al., 2011; HUANG; KANER, 2006; CHIOU; EPSTEIN, 2005; HUANG; KANER, 2004a; HUANG; KANER, 2004b).

A polimerização interfacial é amplamente citada por ser um método que produz nanofibras com poucos defeitos (acoplamento *orto*) e subprodutos, podendo ser realizado a temperatura ambiente, sem uso de estrutura física (*templates*), com baixo custo e com diversidade de solventes e dopantes. Além disso, esse método é marcado por evitar o crescimento secundário, ou seja, evita a continuidade da polimerização sobre as nanofibras inicialmente formadas, eliminando as chances de formação de aglomerados (SALVATIERRA; OLIVEIRA; ZARBIN, 2010; LEE et al., 2006; LEE et al., 2005; CHIOU; EPSTEIN, 2005; HUANG; KANER, 2004a).

Ao contrário da síntese convencional em uma fase, a polimerização interfacial ocorre num sistema de duas fases (aquosa e orgânica) e os reagentes são separados em função de sua solubilidade. A fase aquosa contém o ácido e o oxidante já a fase orgânica a anilina, é esta separação dos reagentes que promove condições para poucos defeitos e subprodutos, e supressão do crescimento secundário. Desta forma, a reação se processa na interface líquido-líquido e a partir do momento que a anilina é protonada e oxidada (cátion radical anilínio) a reação prossegue conforme as etapas apresentadas na figura 9. O cátion radical formado é estabilizado na interface em razão de sua fração hidrofóbica e outra hidrofílica, é isso que promove a formação do polímero entre as fases. Após sua formação, a polianilina tende a migrar para a fase aquosa como sal esmeraldina (LEE et al., 2006; LEE et al., 2005; HUANG; KANER, 2004b).

Uma condição especial dessa síntese em sistema bifásico se refere a possibilidade de formação de filmes finos de polianilina na interface. Salvatierra, Oliveira e Zarbin (2010) demonstraram que a agitação do meio reacional é o que garante a formação de filmes finos e transparentes tanto do polímero puro como de

compósitos formados por polianilina e nanotubos de carbono. A importância desse tipo material como filme consiste facilidade para deposição sobre substratos, o que viabiliza uma série de aplicações como dispositivos ópticos e eletrônicos.

3.3 NANOTUBOS DE CARBONO (NTCs)

Os Nanotubos de carbono (NTCs) fazem parte do grupo dos principais nanomateriais, que representa avanços da nanociência e nanotecnologia. Nanotubos de carbono (NTCs) são caracterizados pelo enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno, constituinte básico do grafite. Como resultado do enrolamento na forma cilíndrica do grafeno, com diâmetro em medidas nanométricas e com cavidade oca, o aspecto geral é de nanotubos de carbono. A descoberta de NTCs por Sumio Iijima foi em 1991 em Tsukuba no Japão, e a partir de então foram extensivamente estudados e demonstrado as suas propriedades únicas e pertinentes para diversas aplicações (ZARBIN, 2007; FILHO; FAGAN, 2007; ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009; DERVISHI et al., 2009).

Os nanotubos de carbono formam uma estrutura bidimensional de carbonos com ligações sp^2 na forma hexagonal. O diâmetro normalmente está em escala de nanômetros e o comprimento pode chegar a micrometros, assim uma forma de avaliar este tipo de material é conhecer a razão de aspecto, ou seja, a razão entre comprimento e diâmetro (ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009; DERVISHI et al., 2009). Tais materiais normalmente possuem alta razão de aspecto e alta área superficial, baixa densidade, alta resistência química, mecânica e à temperatura, são bons condutores de elétrons e de calor, além de serem excelentes em reforço mecânico (ZARBIN, 2007; ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009; DERVISHI et al., 2009).

Este material pode ser diferenciado e classificado em função do número de camadas que os constituem, e podem ser de apenas uma camada simples (SWCNT: “*single-walled carbono nanotubes*”) ou múltiplas camadas concêntricas (MWCNT: “*multi-walled carbono nanotubes*”) conforme apresentado na figura 10 (A). Algumas propriedades estão diretamente relacionadas com essa característica dos NTCs

(ZARBIN, 2007). Outro aspecto importante é notar que a folha de grafeno pode ser enrolada em ângulos diferentes e assim os NTCs podem apresentar diferentes tipos de simetria, determinar o diâmetro e conseqüentemente em diferentes propriedades. As três estruturas possíveis (orientação) são *chiral*, *armchair* e *zigzage* estão apresentadas na figura 10 (B).

As propriedades elétricas estão diretamente relacionadas com a quiralidade dos NTCs de parede simples, aqueles com estrutura *armchair* são metálicos, zigzag e *chiral* são semicondutores. Na conformação de tubo, os elétrons π estão confinados na direção da circunferência, e como resultado a condução eletrônica ocorre ao longo do comprimento do tubo. Além disso, na forma de tubo os orbitais π estão mais deslocalizados na parte externa, gerando ligações σ fora do plano. Devido a essa re-hibridização π - σ , os NTCs tornam-se mais resistentes e condutores (elétrico e termicamente) que o grafite. Nos NTCs *armchair* a condução ocorre com caráter metálico porque as bandas de valência e de condução sempre se cruzam, já nas demais quiralidade há separação entre bandas (*band gap*) típica de semicondutores. Nesses o *band gap* e o diâmetro são inversamente proporcionais, ou seja, conforme o diâmetro aumenta o *band gap* tende a zero (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN; 2003; ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009; DERVISHI et al., 2009).

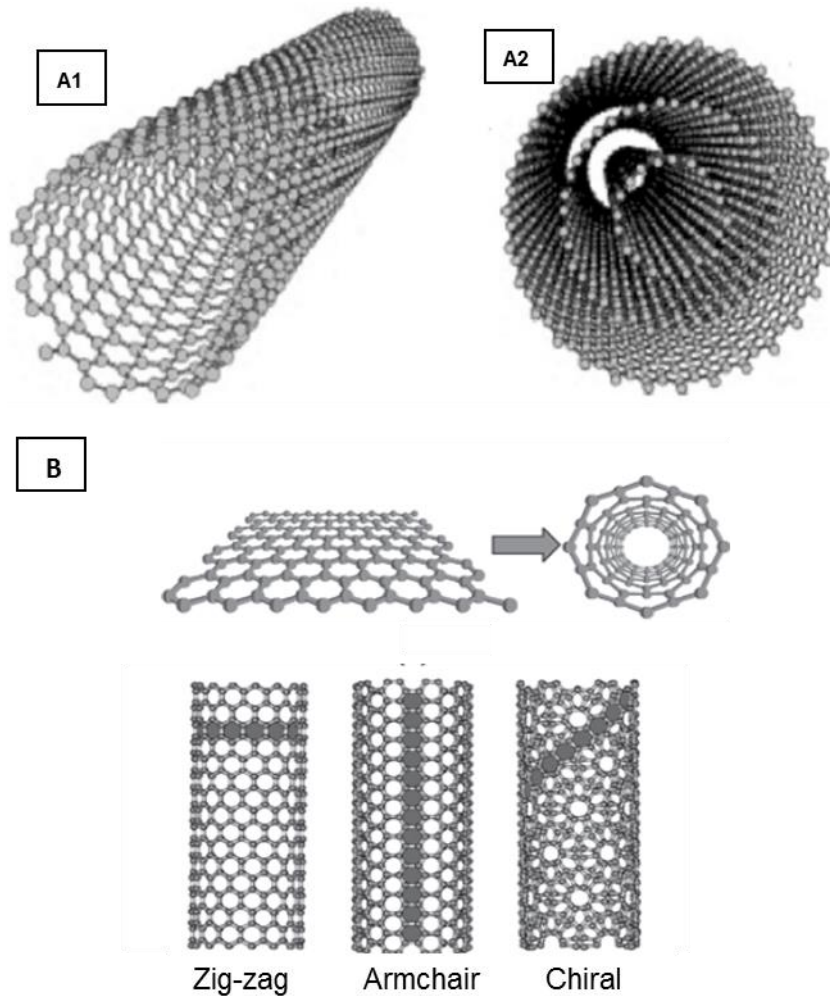


Figura 10: Representação esquemática de NTCs (A1) parede simples (A2) parede múltipla. (B) Estruturas quirais de NTCs de parede simples.

Fonte: (A) Zarbin (2007, p. 1473) (B) Filho e Fagan (2007, p. 1696)

NTCs de única camada (SWCNTs) podem conduzir corrente com valores na ordem de 10^9 A cm^{-2} enquanto que o cobre chega a valores de 10^5 A cm^{-2} , e ainda aqueles podem mostrar comportamento balístico de transporte de elétrons. Diferentemente dos metais, a condutividade elétrica em NTCs ocorre sem superaquecimento (ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009).

O efeito da curvatura da folha do grafeno sobre as ligações π e σ se traduz em módulo de elasticidade (capacidade de resistir à uma deformação mecânica) na ordem de 1 TPa para NTCs de única camada e 1,2 TPa para múltiplas camadas. Somado ao fato das ligações C-C serem uma das mais fortes da natureza, os NTCs apresentam propriedades mecânicas superiores às do aço. NTCs também são muito resistentes à fratura e a torções. A principal variável que afeta essas propriedades é

o diâmetro dos tubos, e a relação é inversamente proporcional e por isso valores menores de diâmetro conferem valores maiores de resistência mecânica (DERVISHI et al., 2009).

A obtenção deste material promissor pode ser feita através de métodos químicos e físicos, que fornecem NTCs com diferentes características e rendimentos. Métodos físicos como Descarga por Arco e Ablação por Laser são exemplos de obtenção a partir do material em escala macro como o grafite. Já nos métodos químicos, a síntese de NTCs parte de moléculas contendo átomos de carbono que irão constituir os nanotubos de carbono. A Deposição Química de Vapor (CVD) é o método químico de síntese mais utilizado em razão do menor custo, maior rendimento, controle fácil de variáveis de síntese e boa qualidade do material formado (ZARBIN, 2007; DERVISHI et al., 2009). Inclusive produção em larga escala de NTCs para fins comerciais utilizam esse método de síntese (NANOCYL, 2015).

O preparo de NTCs por deposição química de vapor está fundamentado na decomposição de um solvente vaporizado contendo moléculas com carbono (como hidrocarbonetos), na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte, com condições específicas de temperatura. A qualidade do produto final, como grau de pureza e diâmetro dos tubos está diretamente ligada as condições de síntese e a qualidade do catalisador (ZARBIN, 2007; DERVISHI et al., 2009). Os principais desafios na síntese estão centrados em obter NTCs com alta pureza, uniformidade de diâmetro e de quiralidade (ZARBIN, 2007; ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009).

3.3.1 Aplicações de Nanotubos de Carbono

As aplicações de NTCs nos mais diversos produtos, inicialmente passa pela necessidade de processamento deste material, uma vez que há forte tendência de nanotubos de carbono aglomerarem devido as forças de van der Waals que atuam entre eles. A fim de que as propriedades dos NTCs sejam somadas ao produto final é importante que haja uniformidade da dispersão na matriz (por exemplo polímero),

alinhamento e boa interação interfacial entre os nanotubos e a matriz (ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009). Os meios para promover melhor dispersão e interação de NTCs nas mais diversas matrizes envolvem o uso de sonicação e funcionalização. O uso de surfactantes para encapar NTCs e adição química de grupos funcionais nas paredes dos tubos são exemplos de funcionalização que são amplamente utilizados para formação de materiais compósitos. É importante ressaltar que a funcionalização em algum grau altera as propriedades dos NTCs, apesar de conferir processabilidade e a aplicação dos mesmos (FILHO; FAGAN, 2007; ASHBY; FERREIRA; SCHODEK, 2009).

Em virtude das ótimas e particulares características dos NTCs, os seus usos estão centrados em sensores, dispositivos eletrônicos, transistores, baterias, células combustíveis e fotovoltaicas, armazenamento de hidrogênio, reforço de materiais polimérico, entre outros (ZARBIN, 2007; DERVISHI et al., 2009).

Recentemente, aplicações ambientais de NTCs têm sido reportadas na literatura no âmbito de tratamento avançado de efluentes por fotocatalise heterogênea (TAKENAKA et al., 2012; LEARY; WESTWOOD, 2011). A associação de nanopartículas de TiO_2 com compostos carbonáceos, com alta afinidade por elétrons, tem ganhado maior destaque, principalmente o uso de nanotubos de carbono (NTCs). A íntima associação de NTC e TiO_2 permite que os elétrons fotogerados na banda de condução do óxido sejam transferidos para o NTCs, retardando assim a recombinação e aumentando a eficiência de degradação de contaminantes (AN et al., 2007; CHEN et al., 2009; DAI et al., 2009; TAKENAKA et al., 2012; LEARY; WESTWOOD, 2011).

3.4 TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA POR FÁRMACOS

Os poluentes emergentes são compostos de origem sintética ou natural que não possuem legislação que estabeleça padrões de qualidade da água. Dentre as diversas classes de poluentes emergentes destacam-se os produtos de higiene, detergentes e produtos farmacêuticos. Esses poluentes têm sido estudados em razão do potencial para provocar efeitos adversos em ambientes aquáticos e

problemas de saúde pública, mesmo em baixas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1}) (CRUZ, 2012).

Compostos com atividades farmacológicas merecem destaque em razão da massificação do uso na medicina humana e veterinária, em especial os antibióticos sintéticos. Um exemplo desse tipo de fármaco é o sulfametoxazol que pertence a classe sulfonamidas sendo um dos mais utilizados para prevenir e combater infecções (figura 11) (ABELLÁN, et al. 2007; CRUZ, et al., 2010; CRUZ et al., 2012). O levantamento bibliográfico feito por Bila e Dezotti (2003) mostrou que o principal impacto de antibióticos sobre o meio ambiente é o aumento da resistência bacteriana a esse tipo de fármaco. Além disso, concentrações traços de antibióticos em um rio podem induzir a resistência bacteriana.

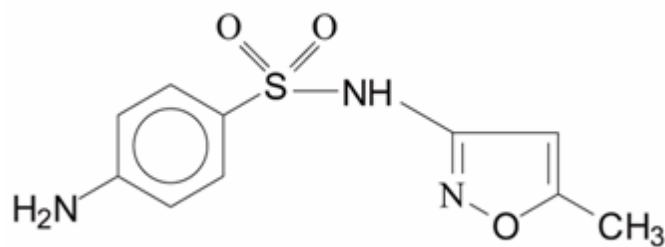


Figura 11: Estrutura química do sulfametoxazol ((4-amino -N- (5-metil-3-isoxazolil) benzenossulfonamida)).

As principais fontes de contaminação por fármacos são efluentes das indústrias farmacêuticas e de hospitais, disposição de resíduos sólidos destas indústrias, efluentes domésticos devido ao grande consumo pela população, e efluentes da criação de animais para abate que via excreções podem atingir diretamente as águas e solos. Esse tipo de contaminante possui biodegradabilidade limitada, principalmente aqueles têm a propriedade de eliminar bactérias como é o caso dos antibióticos. Por isso, sistemas biológicos de tratamento de efluentes com fármacos são bastante limitados (BILA; DEZOTTI, 2003; ABELLÁN et al., 2007; ABELLÁN; GIMÉNEZ; ESPULGAS, 2009).

Em razão da baixa eficiência de remoção de fármacos em sistemas convencionais de tratamento esgoto e efluentes, o desenvolvimento de novos sistemas, como os processos oxidativos avançados, surge para aprimorar a

eliminação/mineralização desse tipo de poluente, que mesmo em concentrações baixas causam danos ambientais.

Diversos trabalhos têm demonstrado que a fotocatalise heterogênea via TiO_2 possui capacidade para degradação de inúmeros fármacos o que normalmente inclui antibióticos como sulfametoxazol. Destaca-se alguns trabalhos com TiO_2 como os realizados por Miranda-García et al. (2011) que obtiveram remoção de sulfametoxazol em efluente doméstico na ordem de 90 % em 77 minutos sob luz solar. Já Abellán, Giménez e Esplugas (2009) sob luz solar simulada obtiveram cerca de 90 % de remoção de sulfametoxazol em 6 horas, e Klammerth et al. (2009) em 145 minutos alcançaram máximo de remoção deste antibiótico sob luz solar. Entretanto, ainda há um vasto campo de pesquisa no que se refere ao uso de nanocompósitos formados NTC:PANI:TiO_2 e PANI:TiO_2 sobre poluentes emergentes como o sulfametoxazol.

Diante do exposto até o momento, fica claro a justificativa deste trabalho, que envolve a obtenção de nanocompósitos para sua utilização como fotocatalisadores em POAs, e que possam trabalhar com a utilização de luz solar. O seguinte tópico apresenta o desenvolvimento da metodologia proposta neste trabalho, tanto para a obtenção como para o teste dos nanocompósitos em fotocatalise heterogênea, como proposto nos objetivos deste documento.

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLIANILINA, NTCs E TiO₂

A síntese de nanocompósitos foi executada com base na descrição dos autores Salvatierra, Oliveira e Zarbin (2010) e Salvatierra (2010). Diferentemente da metodologia desenvolvida pelos autores supracitados, neste trabalho foi utilizado TiO₂ como material adicional e os NTCs foram adquiridos da Nanocyl.

Os reagentes utilizados sem tratamento prévio foram persulfato de amônio PA (PSA), ácido sulfúrico PA, tolueno PA, etanol absoluto PA, nanotubos de carbono de múltiplas camadas com aproximadamente 9,5 nm de diâmetro e 1,5 µm de comprimento (Nanocyl – NC 7000) e nanopartículas de TiO₂-P25 da Degussa (lote 4168082498). A anilina foi bidestilada sob aquecimento antes de sua utilização para obter um líquido incolor e transparente, permanecendo armazenada sob refrigeração e no escuro.

Nanocompósitos de polianilina, NTCs e TiO₂ em diferentes associações foram sintetizados em sistema interfacial, contendo dois líquidos imiscíveis (água e tolueno). A tabela 2 apresenta as diferentes associações de materiais das amostras sintetizadas, sendo que a quantidade de NTCs, anilina e persulfato de amônio foram selecionados conforme Salvatierra, Oliveira e Zarbin (2010) e Salvatierra (2010). Já as massas de TiO₂ foram proposta conforme Wang et al. (2010) e Li et al. (2008b). Demais condições experimentais das sínteses que foram comuns às todas as amostras são: tempo reação de 22 horas, agitação vigorosa, reação à temperatura ambiente, volume da fase orgânica (tolueno) de 40 mL e 60 mL de fase aquosa (solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹). A proporção em massa entre anilina (43,12 mg) e PSA (25,6 mg) foi 1,68 o que resulta num fator K igual a 5,17 recomendável para polimerização (PRON et al., 1988; OLIVEIRA, 2005). A figura 12 mostra esquema experimental da síntese interfacial dos nanocompósitos.

Tabela 2: Condições experimentais para as sínteses de nanocompósitos em sistema interfacial.

Amostra	m_{NTCs} (mg)	V_{anilina} (μL)	M_{PSA} (mg)	m_{TiO_2} (mg)
PANI:TiO ₂	---	40	25,6	27,2
PANI:TiO ₂ -conc	---	40	25,6	217,6
NTC:PANI:TiO ₂	0,88	40	25,6	27,2
NTC:PANI:TiO ₂ -conc	0,88	40	25,6	217,6
NTC:PANI	0,88	40	25,6	---
PANI	---	40	25,6	---

NTCs: nanotubos de carbono; PANI: polianilina; PSA: persulfato de amônio

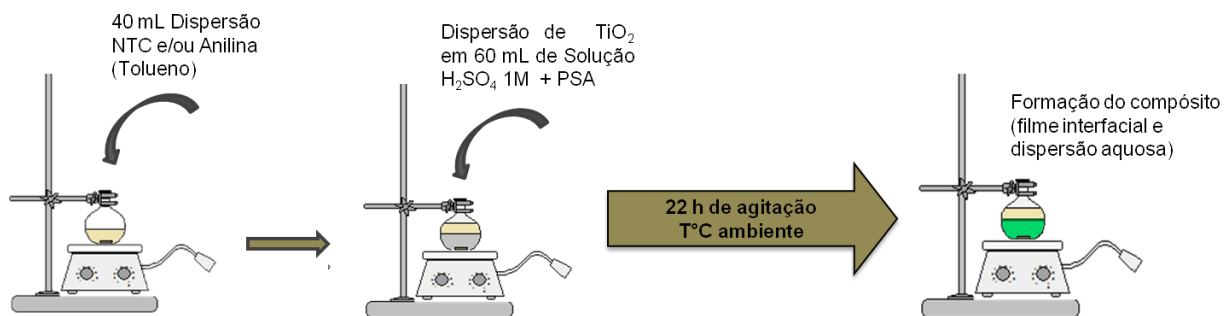


Figura 12: Esquema experimental da síntese interfacial de nanocompósitos.

Conforme Salvatierra, Oliveira e Zarbin (2010) e Salvatierra (2010), no processo de síntese da amostra NTC:PANI foi inicialmente dispersa a massa de NTCs em 40 mL de tolueno por 10 minutos em sonicador (Cole Parmer CP505 – 20 kHz). A anilina foi então adicionada e a dispersão levada ao banho ultrassom (Unique USC 1880A - 37 kHz) por mais 30 minutos. Terminado esse período, a dispersão de tolueno com NTCs e anilina foi adicionada à um balão de fundo redondo de 100 mL permanecendo sob agitação magnética vigorosa. Logo em seguida foi adicionado ao balão 60 mL de fase aquosa (solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹) contendo a massa de oxidante persulfato de amônio (PSA) conforme tabela 2. Após 22 horas de reação, a agitação magnética foi interrompida e foi observado a formação de um filme fino verde na interface, além de material verde disperso na fase aquosa.

A limpeza do material foi feita removendo toda a fase orgânica da síntese, seguida pela adição e remoção por 3 vezes de frações de aproximadamente 20 mL

de tolueno. Após a limpeza e retirada de todo tolueno, foi adicionado à fase aquosa cerca de 10 mL etanol para a desintegração do filme. Em seguida, a fase aquosa contendo etanol foi centrifugada por 15 minutos a 3000 rpm. O sólido em pó foi lavado 3 vezes com etanol, centrifugado e deixado secar à 60°C.

O terceiro material não inserido na descrição da metodologia selecionada, TiO_2 , foi adicionado à fase aquosa e levado para sonicação por 10 minutos e para banho de ultrassom por mais 10 minutos. Após a dispersão do óxido foi adicionado o oxidante PSA. A fase aquosa foi então vertida no balão já contendo a fase orgânica constituída de NTCs e anilina ou apenas anilina. As demais etapas ocorreram conforme já mencionado.

A avaliação da aderência dos filmes em substrato de Politereftalato de Etileno (PET) consistiu em tratamento do substrato em banho de ultrassom com clorofórmio por 3 minutos. Em seguida o substrato foi lavado com água destilada e depois seco. Os meios suportes de PET tratados receberam os filmes utilizando uma micropipeta e foram submetidos à tratamento térmico por 1 hora à 40°C.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras foram caracterizadas por técnicas que frequentemente são aplicadas para materiais compósitos nanoestruturados. As análises de Difração de Raios X e Espectroscopia Raman foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Já as análises por Microscopia Eletrônica de Varredura, de Termogravimetria e Espectroscopia UV-Vis foram realizadas no Grupo de Química de Materiais da UFPR. As técnicas utilizadas estão descritas a seguir:

- Difractometria de raios X: Os difratogramas de raios X foram obtidos em equipamento Shimadzu XRD-7000, utilizando-se radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, e velocidade de coletados difratogramas de 2° min^{-1} na faixa de varredura de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. As Equações 5 e 6 foram utilizadas para determinação das frações (%) de A (anatase) e R (rutilo), contidas

no TiO₂-P25, através dos picos de maior intensidade de cada uma das fases utilizando o software Origin 9.0 (ZHANG E BANFIELD, 2000).

$$W_A = \frac{k_A A_A}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad (5)$$

$$W_R = \frac{A_R}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad (6)$$

Onde: W_A e W_R representam as frações de anatase e rutilo, respectivamente; K_A e K_B são coeficientes iguais a 0,886 e 2,721; A_A , A_B e A_R representam a área integrada dos picos de maior intensidade de A, B (bruquita) e R, respectivamente. O diâmetro das partículas foi determinado a partir da equação de Sherrer (HUAL et al., 2009) conforme a Equação 7.

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

Onde: d corresponde ao tamanho da partícula; 0,9 é a constante de Sherrer; λ é o comprimento de onda de raios X utilizado (Cu K α : 1,5418 Å); β é a largura do pico de maior intensidade a meia altura; θ é o ângulo de difração de Bragg.

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS): as imagens foram obtidas no equipamento Mira FEG-SEM (TESCAN), e a análise de elementos majoritários foi realizada via EDS que também compõe o equipamento. Foram analisados no mínimo 3 pontos diferentes para cada amostra. Substratos de carbono foram utilizados para conter as amostras.
- Microscopia de força atômica: As imagens de topografia foram obtidas no modo de não-contato, em temperatura ambiente e sob atmosfera de ar, utilizando-se o microscópio SPM modelo 9700 (Shimadzu). A ponteira de silício (Nanoworld)

utilizada tem constante de mola de 42 N m^{-1} e frequência de ressonância nominal de 332 kHz.

- Espectroscopia Raman: espectros foram obtidos através do espectrofotômetro modelo Renishaw conectado a um microscópio óptico com resolução espacial de $1 \mu\text{m}$. A linha de excitação do laser utilizada foi a vermelha de He-Ne (632,8 nm) com potência menor que 1 mW. Foram analisados cerca de 5 pontos diferentes para cada amostra. A faixa espectral analisada foi de 200 a 3500 cm^{-1} .
- Análise termogravimétrica: Nesta análise a amostra foi acondicionada em cadinho de alumina e submetida a fluxo de ar sintético a 100 mL min^{-1} com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ partindo da temperatura ambiente até 800°C . O equipamento utilizado foi o analisador SDT Q600.
- Microscopia eletrônica de transmissão (MET): As imagens foram obtidas no equipamento JEOL JSM-6360, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. As amostras foram preparadas adicionando uma gota da dispersão em etanol do material sobre grades de cobre recobertas com filme fino de carbono.
- Espectroscopia UV-Vis: espectros foram coletados em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450. Substratos de quartzo foram utilizados para deposição dos filmes finos.

4.3 TRATAMENTO DE SULFAMETOXAZOL POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Os ensaios de tratamento foram efetuados com o fármaco (antibiótico) sulfametoxazol (AllChemistry do Brasil[®], 99 % de pureza) em solução aquosa como contaminante modelo. Os estudos de fotodegradação foram conduzidos num reator fotoquímico convencional de bancada com capacidade de 40 mL, equipado com sistema de refrigeração por água, agitação e na ausência de fluxo de oxigênio. A fonte de radiação foi posicionada a 8 cm acima do nível da solução contida no reator, conforme apresentado na figura 13. Nos ensaios foram empregadas como fonte a lâmpada halógena (XELUX) com 250 W de potência, e lâmpada de vapor de

mercúrio (Nards) de 125 W com bulbo de vidro. O arranjo experimental foi elaborado com base nos trabalhos de Gu et al. (2012) e Wang et al. (2010).

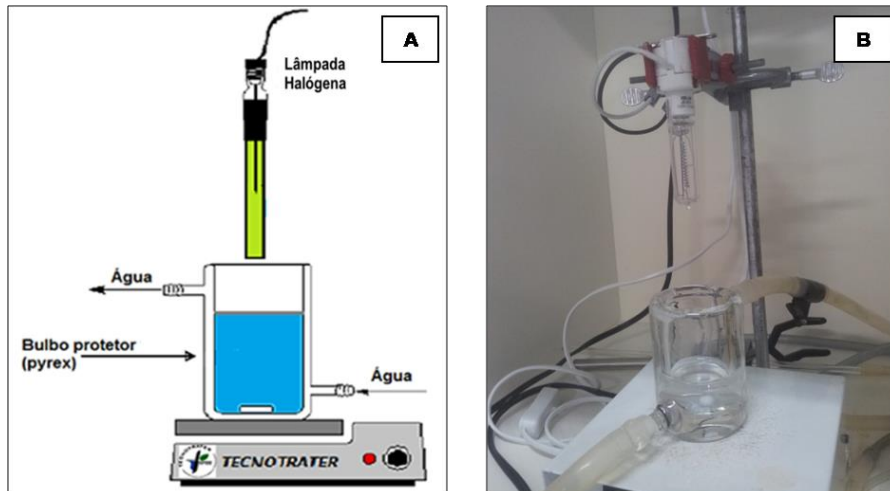


Figura 13: Representação esquemática do reator fotocatalítico (A) e imagem fotográfica do sistema utilizado com lâmpada halógena (B) .

Para melhor entendimento do tratamento fotocatalítico em bancada foram realizados ensaios de caracterização das lâmpadas utilizadas. Espectro de emissão da lâmpada halógena foi obtido num espectrômetro Andor de 30 cm de distância focal, com detector tipo dispositivo de carga acoplada (CCD – *charge coupled device*) ILus de silício expandido para o ultravioleta. Medidas de energia emitida pela lâmpada halógena foram realizadas num medidor portátil de potência Field Master da Coherent, e o comprimento de onda selecionado para coleta que representasse a região visível foi 600 nm. Os dados coletados foram aqueles obtidos a partir de 8 cm de distância entre o detector e a lâmpada, referindo-se a energia que atinge o topo da solução no sistema de fotocatalise.

Adicionalmente, também foram feitas medidas de energia emitida na região do ultravioleta na faixa de 320 a 390 nm (UVA), neste caso a medição foi realizada para o sol e as duas lâmpadas em estudo (halógena e vapor de mercúrio com bulbo de vidro). As medidas de UVA foram feitas por radiômetro portátil Instrutherm MRUR 202. A distância entre as lâmpadas e o detector também foi 8 cm. Para medidas solares os dados coletados foram os valores máximos obtidos em função do melhor ângulo de incidência da luz, que varia conforme o período do dia.

O sistema de tratamento foi elaborado para atuar com 10 mL de solução aquosa de sulfametoxazol 20 mg L⁻¹ com pH ajustado em 2,8, concentração de nanocatalisador de 200 mg L⁻¹, e 120 minutos de irradiação. A condição de pH foi selecionada com base em Gu et al. (2012), e as concentrações da solução de fármaco e de nanocatalisador foram embasadas no estudo de Cruz et al. (2010).

O acompanhamento da eficiência de degradação foi realizado através de espectroscopia UV-Vis em 268 nm referente a absorção do fármaco. O equipamento utilizado foi espectrofotômetro Varian Cary 50 com faixa de varredura entre 190 e 800 nm, no qual as amostras são inseridas em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

Em paralelo a todos os ensaios de fotodegradação com os nanocompósitos sintetizados foram realizados ensaios apenas com TiO₂-P25 para fins comparativos com o processo convencional de fotocátalise. Nessa etapa foi aplicada a lâmpada halógena e de vapor de mercúrio.

Além disso, foi avaliada a capacidade de adsorção do sulfametoxazol nos catalisadores sintetizados e também no TiO₂-P25, neste caso o processo de tratamento ocorreu sem incidência de radiação. Em paralelo também foram avaliadas perdas por volatilização e fotólise procedendo conforme a descrição dos ensaios de fotodegradação, no entanto não foi adicionado o catalisador (GU et al., 2012; WANG et al., 2010; MORAIS, 2005).

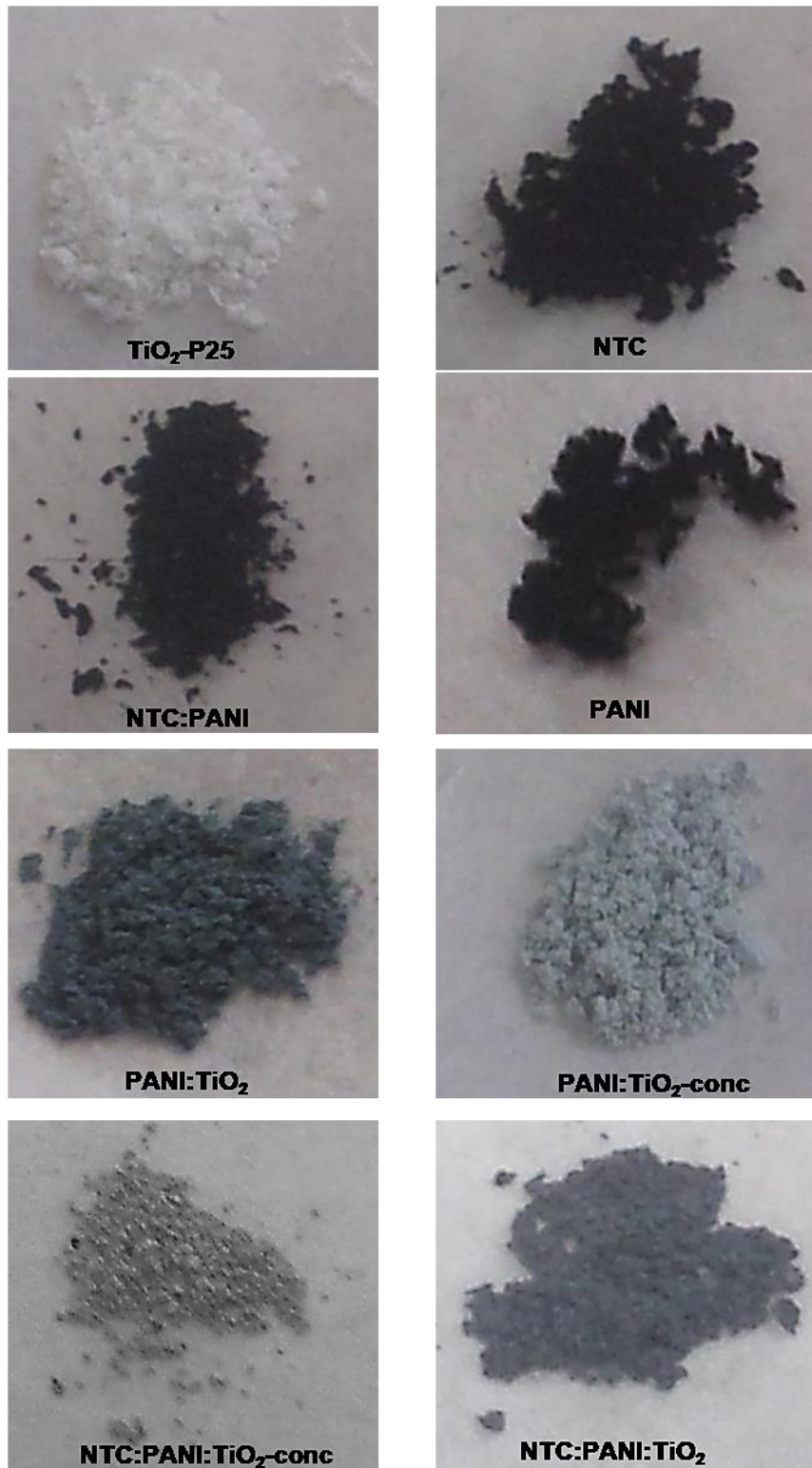
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE INTERFACIAL E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos formados por polianilina/TiO₂ e NTCs/polianilina/TiO₂ foram obtidos via polimerização da anilina em sistema bifásico (água/tolueno). Sabe-se que a polianilina é obtida por polimerização oxidativa do monômero, o que facilita a obtenção de nanocompósitos através da sua síntese química. Os NTCs NC7000 da Nanocyl foram utilizados devido ao pequeno diâmetro (9,5 nm) e grande área superficial (250 - 300 m² g⁻¹), o que favorece aplicações em sistemas heterogêneos de fotocatalise que dependem do contato entre o contaminante e o catalisador. Quanto às nanopartículas de óxido de titânio, foram utilizadas as TiO₂-P25 da Degussa por se tratar de um catalisador extensivamente estudado em fotocatalise heterogênea, o que permite avaliar com maior atenção o efeito dos outros componentes do catalisador compósito: polianilina e NTCs.

A figura 14 apresenta as imagens fotográficas dos materiais obtidos. Ficou evidente que para as amostras com maior concentração de TiO₂ o material foi mais claro e por outro lado amostras com maior concentração de NTCs apresentam-se mais escuras. A coloração verde, característica da transição no visível (π - polâron) da polianilina, foi mais evidenciada nas amostras com menor quantidade de TiO₂.

Na figura 15 é apresentado o esquema de síntese da polianilina por oxidação com persulfato de amônio em sistema bifásico. Após 22 horas de agitação a síntese apenas da polianilina apresentou formação de um filme verde bastante fino na interface água-tolueno, no entanto após 7 horas de reação já era possível observar o início da formação do polímero devido a presença de cor. Já nos balões de síntese do compósito formado por polianilina e NTCs foi observado que além do filme na interface, havia uma dispersão verde na fase aquosa. Isso mostra que o rendimento da reação com NTCs é mais acentuado. Além disso, esse componente também se mostrou fundamental para o favorecimento da cinética da reação, já que em tempos de apenas 90 minutos o compósito verde já era formado.



NTC: Nanotubos de carbono, PANI: polianilina

Figura 14: Imagens fotográficas dos materiais utilizados e nanocompósitos sintetizados.

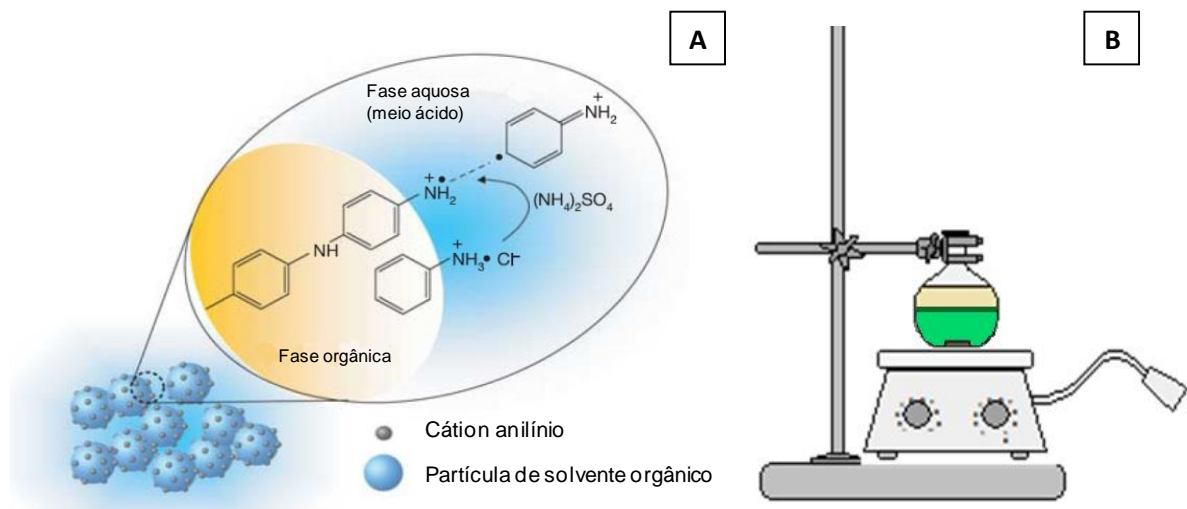


Figura 15: Representação esquemática da reação de polimerização interfacial da anilina (A). Arranjo experimental da síntese de polianilina e compósitos. No balão, o topo consiste em tolueno, no fundo meio aquoso ácido com material sintetizado e na interface filme fino (B). Fonte: (A) Adaptado de Lee et al. (2006 p. 65)

Tradicionalmente, nanofibras de polianilina são sintetizadas através da polimerização interfacial na ausência de agitação, e o polímero formado difunde para a fase aquosa (HUANG; KANER, 2004a; HUANG; KANER; 2004b). Entretanto a metodologia proposta por Salvatierra, Oliveira e Zarbin (2010) utilizada neste trabalho, obtém filmes finos de polianilina pura e compósitos de polianilina/NTCs através do sistema interfacial. Os autores demonstram que o fator necessário para formação de filme é a agitação do sistema bifásico, além do controle delicado da concentração inicial dos reagentes no meio reacional.

Num sistema interfacial com água e tolueno há grande diferença de polaridade entre as fases, o que resulta em alta energia associada à interface. Nesse sistema as moléculas de água estão dispostas de maneira a compor uma fina camada de dipolos alinhados na interface, gerando uma região altamente polarizada. Essa energia localizada na interface pode ser minimizada e estabilizada a partir da adição de partículas sólidas que tenham alguma interação tanto com a fase aquosa como com a orgânica. Uma condição para a estabilização é a formação de emulsões no sistema bifásico, que são chamadas de emulsões de Pickering (SALVATIERRA; OLIVEIRA; ZARBIN, 2010). Esse pesquisador foi quem primeiramente observou que a tensão interfacial entre água/óleo é reduzida pela inserção de partículas sólidas ao sistema. Adicionalmente, quando o tamanho das

partículas está na escala nanométrica a eficiência na estabilização é reduzida, assim partículas maiores são mais apropriadas (SALVATIERRA, 2010).

Diante dessas informações, Salvatierra, Oliveira e Zarbin (2010) propuseram que a agitação do sistema bifásico gera pequenas gotículas de tolueno na fase aquosa, e assim como mostrado na figura 15, a síntese de polianilina ocorre na interface de cada gota. Quando é cessada a agitação há separação das fases e isso leva ao confinamento das gotículas com o material na interface, formando um filme contínuo. Lee et al. (2006) ainda acrescenta que polímero formado atua como estabilizante interfacial. Este modelo proposto é aplicável para a formação tanto do polímero puro, quanto para compósito de NTC:PANI e NTC:PANI:TiO₂.

Os filmes formados nesses ensaios são bastante finos, transparentes, e também são rompidos facilmente quando submetidos a agitação. Contudo esses filmes são auto-montáveis, visto que, quando cessada a agitação voltam a reorganizar-se na forma de filme desde que ainda haja interface com água/tolueno. Os filmes são rompidos quando são submetidos a tratamentos com solventes como acetona e etanol que possuem polaridade intermediária, isso reforça a importância de uma interface altamente polarizada para constituição do filme (SALVATIERRA, 2010).

Outra característica importante dos filmes é a possibilidade de imobilização em meios suportes como PET (Politereftalato de Etileno), quartzo ou vidro. Desta forma, a aplicação desse material como catalisador em fotocatalise heterogênea apresenta a vantagem de reduzir a etapa de separação do catalisador do meio, além de facilitar o reuso. A opção por imobilizar o catalisador (filme) em PET traz vantagens por ser um suporte flexível com a capacidade de conformação em diferentes tipos de reatores. Adicionalmente, a aderência de catalisadores contendo polianilina e NTCs pode ser favorecida em suportes orgânicos como o PET.

A fim de aprimorar a aderência dos filmes em substrato de PET, o mesmo foi tratado em banho de ultrassom com clorofórmio por 3 minutos, lavado com água destilada e depois seco. Meios suportes de PET previamente tratados receberam filme de NTC:PANI e foram submetidos a tratamento térmico por 1 hora à 40°C. Após esse processo foi obtida maior aderência e somente uma ação abrasiva mais intensa foi capaz de remover o material do suporte. O filme suportado em PET tratado também se manteve muito estável quando submerso em meio aquoso (pH 3)

por várias horas, e quando removido e seco novamente, a integridade e aderência foram mantidas. Essa estabilidade do filme no substrato de PET foi provavelmente atingida em razão do tratamento prévio do PET com clorofórmio, que gerou maior rugosidade e aumento da área de superfície de contato com o filme, favorecendo as interações tipo π entre os anéis aromáticos da polianilina/NTC e do PET. Imagens de microscopia de força atômica (figura 16) da topografia do PET antes e depois do tratamento com clorofórmio evidenciam o aumento da rugosidade e área superficial.

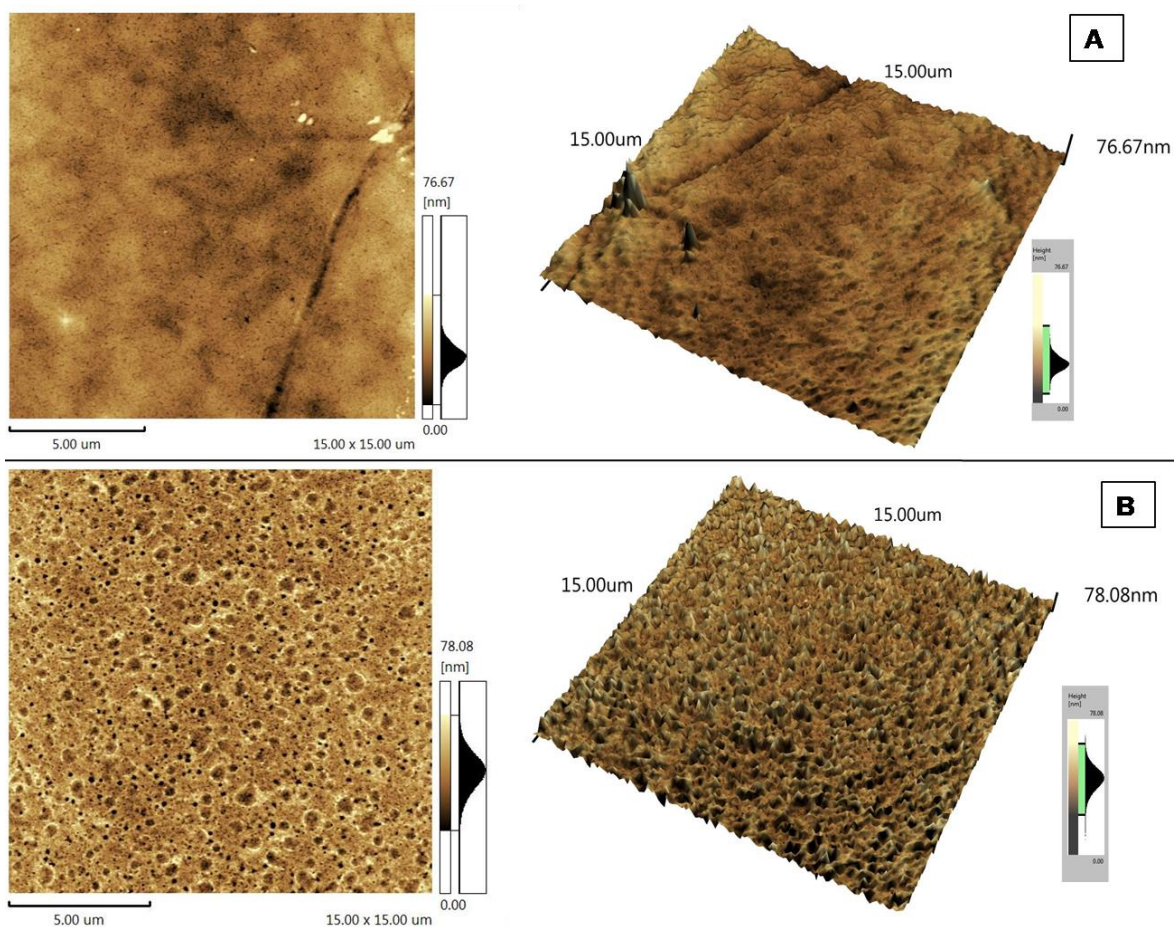


Figura 16: Imagens de Microscopia de Força Atômica de PET antes de tratamento com clorofórmio (A) e após tratamento (B).

Os demais materiais sintetizados continham nanopartículas de óxido de titânio (TiO_2 -P25), polianilina e/ou NTCs (figura 14). As sínteses de NTC:PANI:TiO_2 e NTC:PANI:TiO_2 -conc resultaram, assim como a NTC:PANI , na formação de um filme

fino na interface, no entanto, também resultaram em quantidade expressiva de um sólido verde na fase aquosa.

As sínteses realizadas apenas com TiO_2 e anilina levaram à formação majoritária de um sólido verde na fase aquosa, a formação de filme na interface foi desconsiderável pois houve pouquíssimo rendimento. Sugere-se, por associação ao branco de PANI que se apresenta como filme na interface, que as nanopartículas de TiO_2 atuaram como transferidores de fase da anilina para a fase aquosa, onde reagiram com o oxidante e polimerizaram formando a polianilina.

Nas sínteses de PANI: TiO_2 , a anilina é solubilizada na fase orgânica (tolueno) e o oxidante na fase aquosa. O meio ácido na fase aquosa é fundamental para a síntese, pois é necessária a protonação do grupo amina, conforme é mostrado na figura 15 (A), e ainda para que o polímero formado se apresente na forma condutora. Sendo assim, as condições para a reação de polimerização ocorrem na fronteira entre as fases (interface). Além disso, o monômero (anilina) atua como um surfactante, pois ao encontrar a solução ácida na interface o grupo amina é protonado, gerando uma parte hidrofílica (cátions anilínio) e outra hidrofóbica (anel benzênico) que permanece na fase orgânica (LEE et al., 2006). Um fator importante a ser considerado na síntese, quando há presença de TiO_2 na fase aquosa, é a carga superficial positiva assumida pelas partículas, uma vez que o pH do meio é abaixo de seu ponto isoelétrico (pH ~ 6,2) (CANLE, SANTABALLA, VULLIET, 2005; SON et.al, 2004). Considerando que a massa de nanopartículas foi significativa, propõe-se que na interface, ocorreu a adsorção da anilina na superfície do TiO_2 carregado positivamente, em razão da interação com o par de elétrons não-ligantes do nitrogênio; desta forma houve transferência da anilina da fase orgânica para a aquosa. Foi então observado o crescimento de massa do polímero na fase aquosa ao invés de na interface. Nesse caso, a adsorção ocorre preferencialmente à protonação da anilina na interface, tendo em vista que, partículas carregadas positivamente de TiO_2 não adsorvem anilina que esteja protonada, conforme foi estudado por Canle, Santaballa e Vulliet (2005).

Como a formação de filme nos sistemas PANI: TiO_2 foi bastante pequena e insuficiente para preencher toda interface, a aplicação deste catalisador na forma imobilizada em PET foi inviabilizada. Por essa razão, foi padronizado a aplicação de

todos os nanocatalisadores sintetizados (tabela 2) em tratamento fotoquímico na forma de pó (o que incluiu tanto a parcela interfacial, filme, como a da fase aquosa).

5.1.1 Análise térmica

A quantificação dos percentuais em massas dos diferentes constituintes dos nanocompósitos foi realizada através da análise termogravimétrica. A figura 17 apresenta os resultados de perda de massa (%) em função da temperatura (°C) das amostras, e evidencia o perfil dos eventos de perda de massa característicos para cada componente. A Tabela 3 apresenta a composição mássica das amostras e as atribuições de cada evento observado nos perfis dos termogramas.

A polianilina pura (figura 17 (A)) mostrou perda de massa em três eventos principais, sendo o primeiro até 120°C que inclui inicialmente pela perda de água e dopante, já o segundo de 233 a 306°C representa a pirólise de oligômeros (JEEVANANDA et al., 2008) e dopante (LIU et al., 2014; SCHNITZLER, ZARBIN, 2004). O último evento ocorreu entre 306 – 578°C, aproximadamente, e evidencia a degradação da polianilina. A análise térmica de NTCs foi marcada pela perda de água e estabilidade térmica até 423°C, seguida pela degradação até 638°C. A amostra TiO₂ (figura 17(B)) apresentou perda de massa entre 14 e 161°C o que é atribuído a remoção de água adsorvida (CANEVAROLO, 2007); em seguida, até 335°C foi observada mais uma pequena perda de massa que é normalmente atribuída a perda de grupos OH presentes na superfície das partículas (SUBRAMANIAN, WANG, 2012).

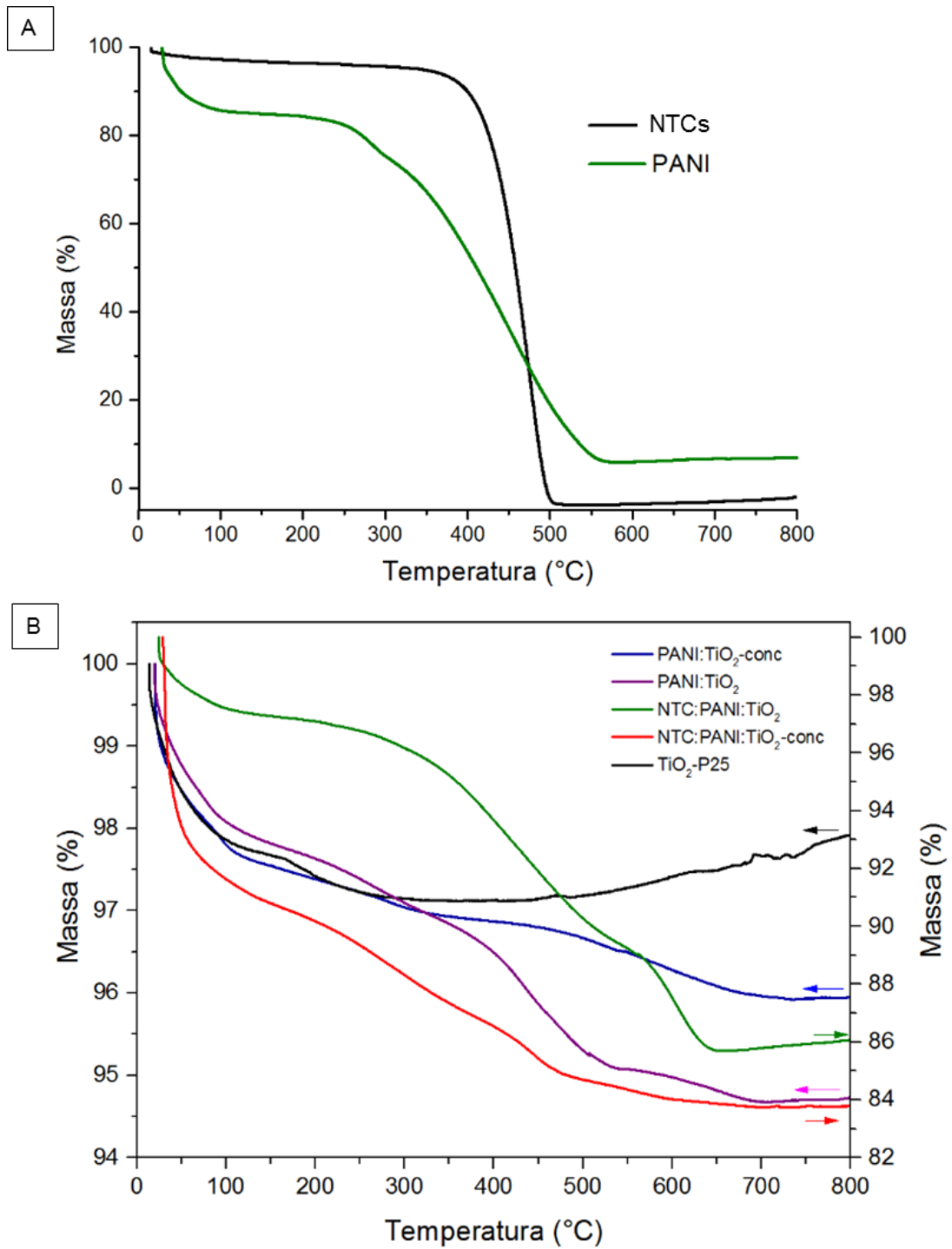


Figura 17: Curvas termogravimétricas das amostras (A) NTCs e PANI, (B) NTC:PANI:TiO₂-conc, NTC:PANI:TiO₂, PANI:TiO₂-conc, PANI:TiO₂ e TiO₂-P25.

Tabela 3: Resultados obtidos por Termogravimetria das amostras em estudo.

Amostra	Evento	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)		Resíduo (%)	Atribuições
PANI	1	28 – 120	16,45		5,86	Perda de água e dopante
	2	233 – 306	9,08			Pirólise de oligômeros
	3	306 – 578	68,61			Pirólise da polianilina
NTCs	1	19 – 423	5,04		0,00	Perda de água e estabilidade térmica
	2	423 – 638	94,96			Pirólise de NTCs
TiO ₂ -P25	1	14 – 161	2,36		97,11	Perda de água
	2	161 – 335	0,51			Perda de grupos OH
PANI:TiO ₂	1	19 – 340	3,12		94,68	Perda de água, dopante e grupos OH. Pirólise de oligômeros.
	2	340 – 535	1,78	2,20		Pirólise da polianilina
	3	535 – 678	0,42			
PANI:TiO ₂ -conc	1	20 – 380	3,10		95,94	Perda de água, dopante e grupos OH. Pirólise de oligômeros.
	2	380 – 719	0,96			Pirólise da polianilina
NTC:PANI:TiO ₂	1	24 – 248	3,24		85,69	Perda de água, dopante e grupos OH. Pirólise de oligômeros
	2	248 – 560	7,74			Pirólise da polianilina
	3	560 – 653	3,33			Pirólise de NTCs
NTC:PANI:TiO ₂ -conc	1	25 – 267	8,89		86,56	Perda de água, dopante e grupos OH. Pirólise de oligômeros
	2	267 – 504	3,55			Pirólise da polianilina
	3	504 – 708	1,00			Pirólise de NTCs

Nas amostras PANI:TiO₂ e PANI:TiO₂-conc os eventos de perda de água, grupos OH e pirólise de oligômeros foram registrados na tabela 3 como “evento 1” sendo observadas temperaturas finais de 340 e 380°C respectivamente. Os próximos eventos dessas amostras dizem respeito à degradação da polianilina, e revelaram temperaturas finais (678 e 719°C) maiores do que aquela observada para o polímero puro (578°C). Isso é um indicativo de maior estabilidade térmica do polímero quando associado ao TiO₂, conforme já observado por Jeong et al. (2014) e Phang et al. (2008). Quanto as amostras contendo nanotubos de carbono, NTC:PANI:TiO₂ e NTC:PANI:TiO₂-conc, houve perda de água, dopante, grupos OH,

seguida pela queima da polianilina e NTCs em faixa de temperaturas que estão na tabela 3.

Em todos os resultados evidenciados na tabela 3, os valores percentuais de massa estimados com a atribuição “pirólise da polianilina” indicam percentual de massa de polímero no compósito. De maneira análoga, os valores de massa de NTCs nos compósitos são aqueles com atribuições “pirólise de NTCs”. Adicionalmente, a coluna “Resíduo (%)” refere-se à massa atribuída ao TiO_2 .

Quanto à distribuição percentual de massa nos nanocompósitos, destacam-se os resultados em função do material de interesse que foi sintetizado no processo, a polianilina. A figura 18 traz a representação do planejamento de síntese em relação a composição percentual de polianilina sintetizada em função das variáveis do meio de síntese, que foram a presença ou ausência de NTCs e a massa de TiO_2 -P25 adicionada. Fica bastante evidente que nas sínteses com maior massa de TiO_2 a composição final de polianilina nos compósitos foi menor, indiferentemente da presença ou ausência de NTCs. Esta evidência também foi percebida pela coloração das amostras (figura 14), tendo em vista que, os compósitos com massas mais elevadas de TiO_2 (NTC:PANI: TiO_2 -conc e PANI: TiO_2 -conc) foram mais claros (verde claro) em comparação com os de menor massa. Portanto, infere-se que as nanopartículas de TiO_2 não atuaram como núcleos para favorecimento da síntese de polianilina ao ponto de elevar significativamente o percentual de polímero no material final. Abdiryim et al. (2012) também registraram menores rendimentos de polianilina mantendo fixa a massa de anilina porém aumentando a massa de TiO_2 adicionado. Esse efeito pode estar associado ao consumo do persulfato de amônio em reações de oxi-redução com espécies adsorvidas ou com defeitos de superfície nas partículas de TiO_2 , reduzindo assim a disponibilidade de oxidante para a síntese de polianilina.

Em contrapartida ao efeito negativo causado pela maior massa de TiO_2 no rendimento de polianilina, a presença de NTCs mostrou ser bastante favorável a formação do polímero. A figura 18 indica que nas duas condições de massa de TiO_2 , a presença de NTCs promoveu os maiores rendimentos percentuais de polianilina (3,55% e 7,74%). O efeito positivo dos nanotubos de carbono pode estar associado ao fato da boa adsorção do precursor anilina nas paredes dos NTCs (interações π - π), os quais atuando como núcleos para polimerização heterogênea resultaram na

formação de filme, maiores rendimentos de polímero e a menores tempos de reação. Esses efeitos dos NTCs também foram observados por Salvatierra, Oliveira e Zarbin (2010).

Associando os efeitos de TiO_2 e NTCs, a condição mais favorável para formação de polímero nesse sistema, foi aquela com menor massa de óxido e com presença de NTC (NTC:PANI: TiO_2).

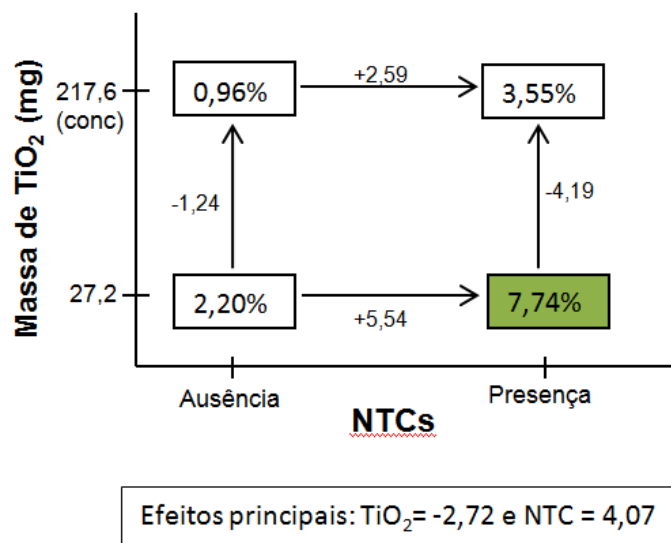


Figura 18: Representação geométrica do planejamento de síntese com respostas em função da composição percentual de polianilina nos compósitos. As variáveis estudadas foram ausência e presença de NTCs e a massa de TiO_2 , contemplando as amostras PANI: TiO_2 -conc e NTC:PANI: TiO_2 -conc (217,6 mg TiO_2), e PANI: TiO_2 e NTC:PANI: TiO_2 (27,2 mg TiO_2).

5.1.2 Difração de raios X (DRX)

Os nanocompósitos sintetizados foram caracterizados por difração de raios x para que fosse determinada a cristalinidade, estimativa de tamanho de partículas e composição de fases do óxido de titânio. A figura 19 apresenta os difratogramas do polímero, NTCs, TiO_2 e dos compósitos.

A polianilina sintetizada apresentou fração amorfa que está representada pelo halo sob os picos (KING et al., 2012; CANEVAROLO, 2007). No entanto, também é observado no difratograma que a PANI também possui regiões ordenadas (cristalinas) que decorrem do aparecimento de picos em ângulo 2θ em $14,83^\circ$,

20,56°, 25,12°, e 26,95° que se referem aos planos de cristalográficos (010), (100), (110), e (111) respectivamente. O perfil do difratograma obtido para PANI é bastante coerente ao encontrado por Salvatierra (2010) e Pouget et al. (1991) no que se refere a definição do pico em 26,95° (111); os demais picos são bastante característicos da polianilina e tem sido amplamente reportados na literatura (LIU et al., 2014; OLAD; BEHBOUDI; ENTEZAMI, 2012; LEE et al., 2006; JEEVANANDA et al., 2008; SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007; XIA et al., 1995). O caráter heterogêneo do polímero (amorfo e cristalino) também será evidenciado pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Os picos da fração cristalina da polianilina correspondem uma célula unitária pseudoortorrômbica (POUGET et al., 1991). Os picos em 20,56° e 25,12° estão associados à periodicidade de cadeias paralelas e perpendiculares respectivamente (LIU et al., 2014; ABDIRYIM et al., 2012; JEEVANANDA et al., 2008). Pouget et al. (1991), Skotheim e Reynolds (2007) mostraram que a forma dopada e condutora da polianilina (sal esmeraldina - cor verde) possui maior cristalinidade que a sua correspondente forma desdopada e não condutora, neste caso apenas um largo pico em 19° foi observado. Desta forma, os resultados de DRX da PANI confirmaram que a forma mais apropriada do polímero (sal esmeraldina) foi sintetizada para ser aplicada em fotocatalise.

A avaliação da amostra NTC:PANI por DRX mostrou perfil marcante da polianilina com definição incipiente do pico em 26,95° e alargamento do 25,12°, ou seja, a presença de NTCs não promoveu maior organização do polímero. Já os compósitos contendo TiO₂ apresentaram difratogramas típicos do óxido, logo não foi possível avaliar os demais componentes PANI e/ou NTCs. Isso ocorre em virtude de alta cristalinidade e concentração do óxido. Além disso, no principal pico da polianilina (25,12°) há sobreposição do pico mais intenso do óxido (25,20°). Nas amostras PANI:TiO₂ e NTC:PANI:TiO₂, que contem menor massa de óxido de titânio, foi possível observar um halo de espalhamento amorfo com início em ~15° estendendo-se até sob o pico em ~ 25°. Esse halo pode ser associado a presença da fração amorfa da polianilina.

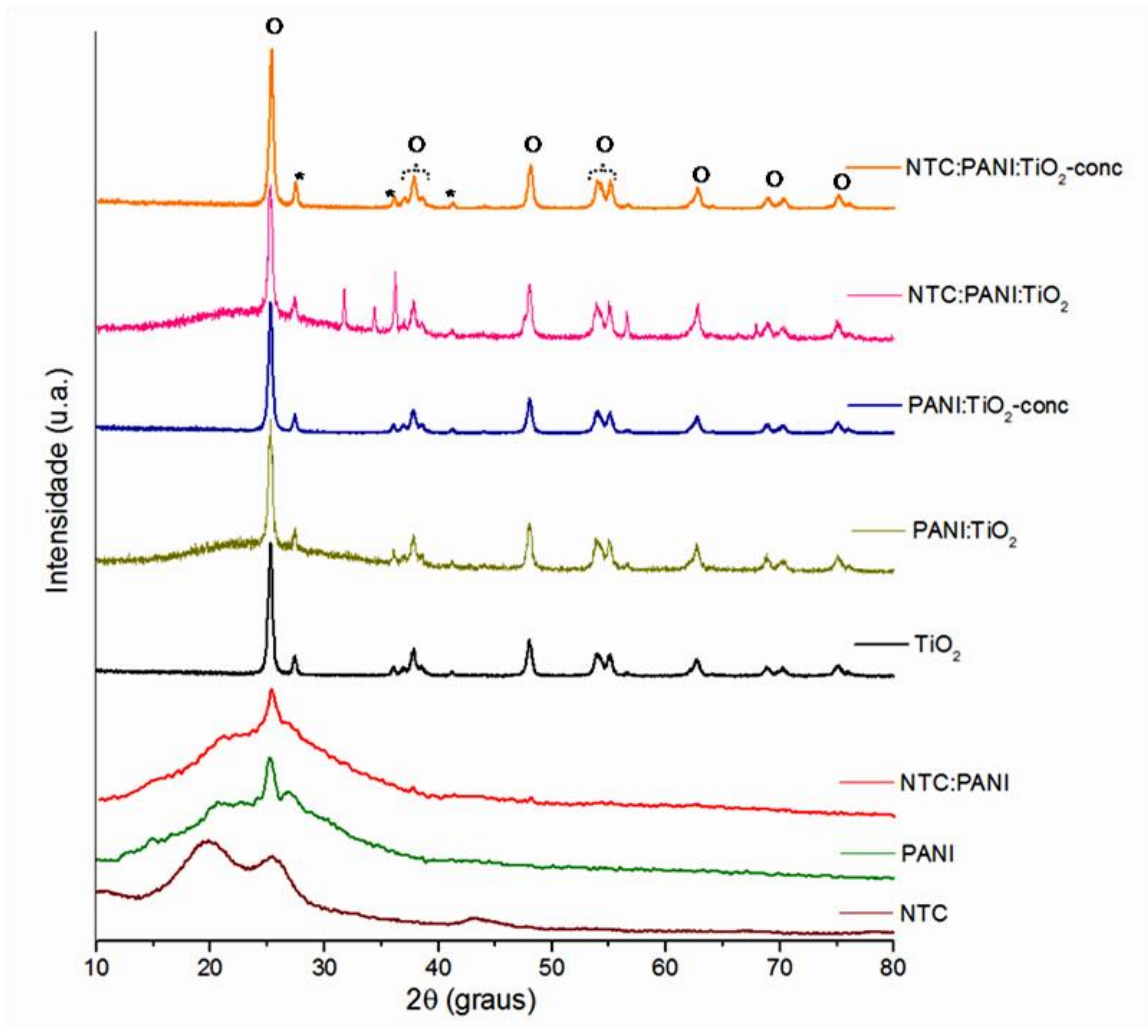


Figura 19: Difratogramas das amostras em estudo, onde O = anatase e* = rutilo.

Os picos mais característicos do óxido de titânio estão centrados em 25,2° (101) e 27,32° (110) e correspondem à fase anatase e rutilo, respectivamente. O processo de síntese da polianilina não alterou a estrutura cristalina do TiO₂ (WANG et al., 2010; ABDIRYIM et. al., 2012; OLAD; BEHBOUDI; ENTEZAMI, 2012). Foram estimadas as frações das fases anatase e rutilo contidas no TiO₂-P25 em 89,2% e 10,8%, respectivamente. Esses percentuais de fases foram próximos daqueles obtidos por Costa (2011) que encontrou 86% para anatase e 14% para rutilo para TiO₂-P25 da Degussa. Outra característica importante do óxido de titânio que pode ser extraída do difratograma e pela equação de Sherrer é o tamanho das partículas. O TiO₂-P25 apresentou tamanho de partícula de fase anatase de 42,3 nm e 56,2 nm de rutilo. As características determinadas por DRX do óxido utilizado são aquelas

favoráveis a fotocatalise heterogênea apresentadas na fundamentação teórica: partículas de tamanho em escala nanométricas e presença das fases anatase e rutilo.

5.1.3 Espectroscopia Raman

A caracterização dos compósitos por espectroscopia Raman permitiu avaliar estado de oxidação, dopagem, reticulação e conformação das cadeias do polímero, bem como as fases cristalinas do TiO_2 . Os espectros foram obtidos com linha de excitação vermelho (632,8 nm) de energia bastante próxima a de transferência de carga, promovendo assim o efeito ressonante no polímero. Portanto diversas bandas do polímero têm intensidade e resolução intensificadas, e as bandas dos NTCs não são detectadas nos compósitos. A figura 20 apresentam os espectros obtidos para todas as amostras.

O perfil de bandas obtido para os NTCs foi marcado pelas bandas G' (2633 cm^{-1}), D (1321 cm^{-1}) e G (1596 cm^{-1}) já esperado para esse material (tabela 4). O TiO_2 -P25 utilizado apresentou bandas intensas características da fase anatase e também bandas menos intensas da fase rutilo, o que condiz com as fases encontradas por raios x. A tabela 4 mostra as frequências obtidas e as atribuições de fases e modos de vibração conforme a literatura.

Os compósitos com maior massa de TiO_2 diferenciaram-se das demais, inclusive dos brancos de PANI e NTC:PANI, pela definição de novas bandas importantes na caracterização. Destaca-se que os todos compósitos apresentaram bandas características de formas quinóides (bipolariônicas) e benzenóides (polariônicas) conforme apresentado na figura 20 e tabelas 4 e 5. No entanto as amostras com maior concentração de TiO_2 (NTC:PANI: TiO_2 -conc e PANI: TiO_2 -conc) mostraram desdobramento da banda $\sim 1338 \text{ cm}^{-1}$ (polarons deslocalizados) em duas bandas ~ 1321 e $\sim 1343 \text{ cm}^{-1}$ traduzindo em pôlarons localizados e deslocalizados respectivamente. Além disso, quando avaliado as bandas marcadoras do estado geral de oxidação da polianilina, 1166 cm^{-1} bipolariônica e 1170 cm^{-1} polariônica, pôde ser observado que o aumento da concentração de TiO_2 promoveu

deslocamento para banda polariônica em $\sim 1170 \text{ cm}^{-1}$. Para evidenciar tal fato, um detalhe dessa região dos espectros está mostrado na figura 21. Adicionalmente, houve grande ganho na definição da banda $\sim 1622 \text{ cm}^{-1}$ nos compósitos contendo TiO_2 , evidenciando incremento em unidades benzenóides e portadores polariônicos.

A banda centrada em $\sim 1386 \text{ cm}^{-1}$, referente as frações reticuladas (aminas terciárias) foi bastante suprimida em definição e intensidade em todos os compósitos em relação as do polímero puro. No entanto a banda em $\sim 1643 \text{ cm}^{-1}$, também referente as reticulações, ainda permaneceu; contudo nas amostras contendo NTCs, NTC:PANI e PANI: TiO_2 a definição e intensidade foram bastante inferiores àquelas no polímero puro. A amostra NTC:PANI: TiO_2 -conc não apresentou as duas bandas mencionadas. Desta forma, os NTCs e nanopartículas tiveram papel importante para reduzir a presença de reticulações, sendo um indício de obtenção de polianilina com menor quantidade de defeitos e conseqüentemente mais condutora e favorável para aplicações em fotocatalise heterogênea.

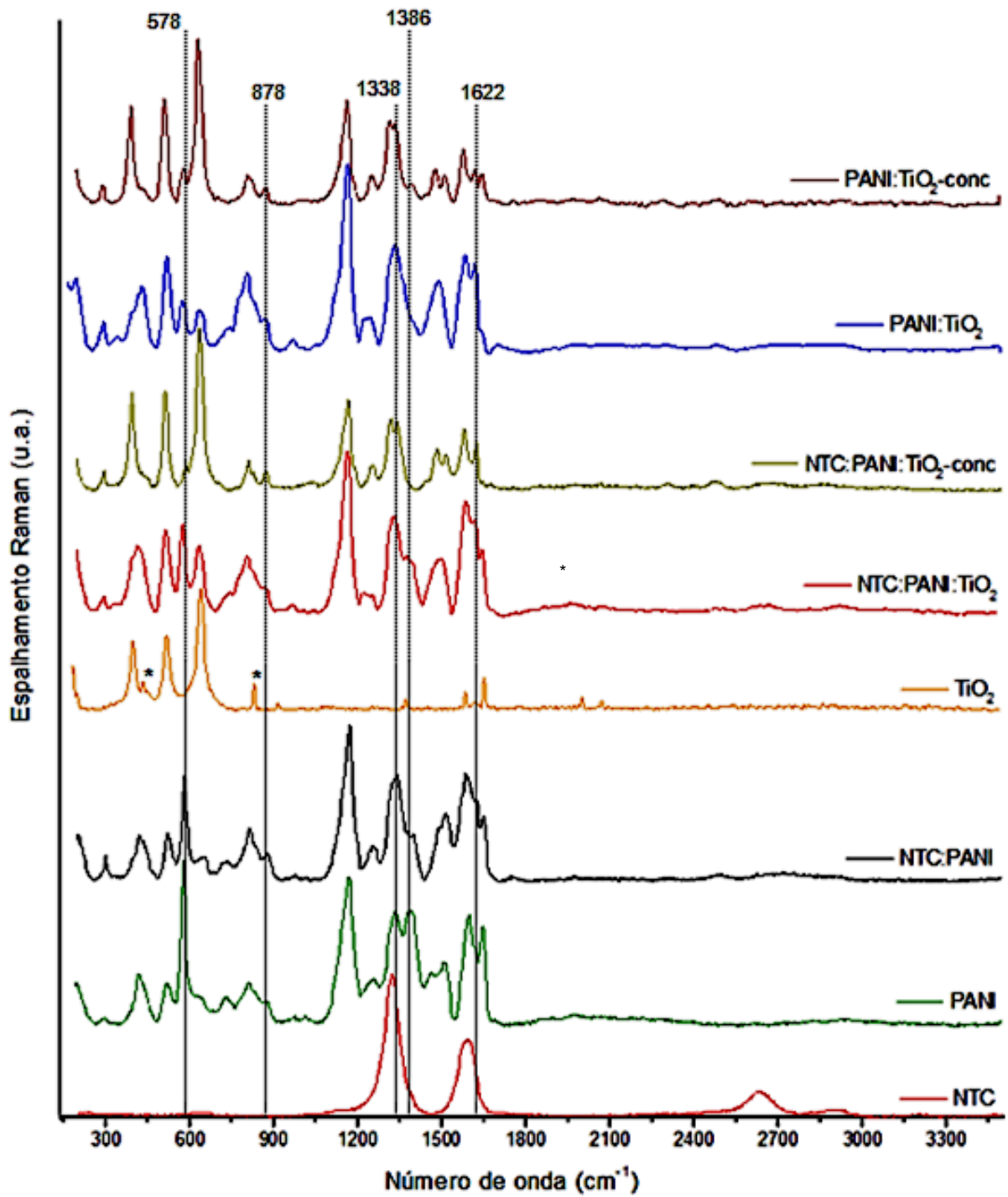


Figura 20: Espectros Raman das amostras em estudo na linha de excitação vermelha 632,8 nm, onde * = fase rutilo.

Tabela 4: Atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros Raman na região 1000-2700 cm^{-1} .

Frequência (cm^{-1})	Frequência (cm^{-1}) Literatura*	Atribuição
NTC		
2633	2670	Banda G': Cristalinidade da parede grafitica
1596	1588	Banda G: Estiramento simétrico C-C no plano
1321	1335	Banda D: Relaxação induzida por defeitos como heteroátomos e vacâncias.
Compósitos		
1167	1166	Deformação C-H em anéis com estruturas bipolarônicas (anéis quinóides)
1169	1170	Deformação C-H em anéis com estruturas polarônicas (anéis benzenóides)
1245-1258	1250	Estiramento C-N (unidades polarônicas)
1321	1317	Estiramento C-N ⁺ (pôlarons localizados)
1342-1344	1338	Estiramento C-N ⁺ (pôlarons isolados deslocalizados)
1400-1388	1386	Modos de aminas terciárias em porções reticuladas
1462	1466	Estiramento C=N em anéis quinóides
1485-1493	1486	Estiramento C=N em anéis quinóides diimina
1502-1519	1514	deformação N-H
1583-1594	1583	Estiramento C=C em anéis quinóides
1616-1625	1622	Estiramento C-C em anéis benzenóides
1644-1650	1643	Modos de aminas terciárias em porções reticuladas

*Bernad, Goff (2006); Tagowska, Palys, Jackowska (2004); Bernard et al. (2005); Silva et al. (2000); Cochet et al. (2000); Silva, Torresi, Temperini (2000).

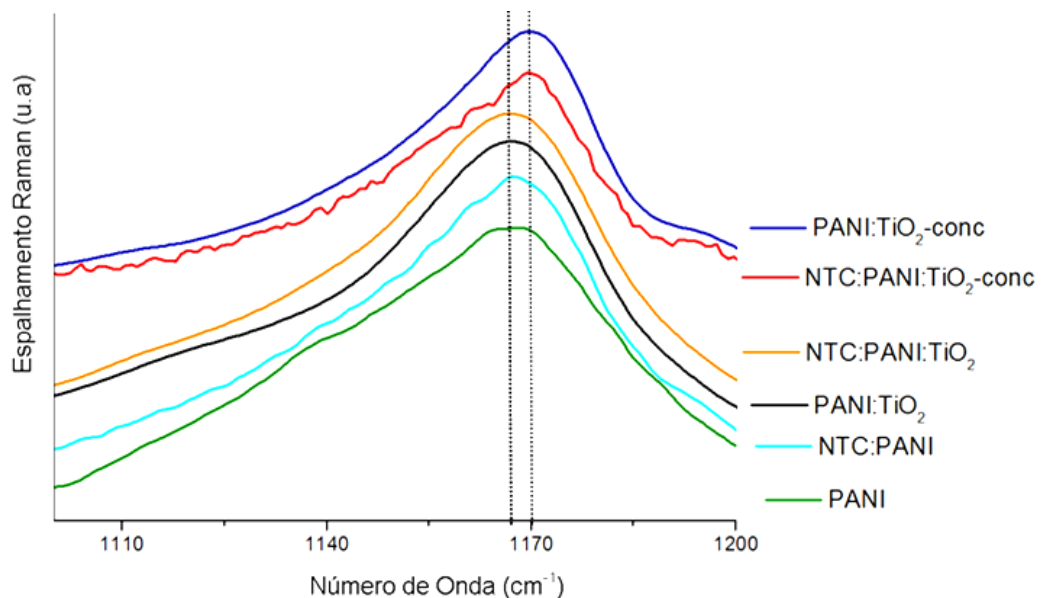


Figura 21: Detalhe dos espectros Raman dos nanocompósitos e brancos na linha de excitação vermelha 632,8 nm.

Na região de baixa frequência (tabela 5) há bandas do TiO_2 juntamente com as do polímero, o que dificultou a avaliação de bandas centradas próximas de ~ 640 ,

~ 515 e ~ 400 cm^{-1} . A banda referente às aminas terciárias (~ 578 cm^{-1}) aparece em todas as amostras, mesmo que em baixa intensidade. Esta região dos espectros foi marcada por alta intensidade das bandas do óxido em relação as da polianilina nas amostras com maior massa de TiO_2 ; já nas amostras com menor massa as intensidades das bandas foram similares. A avaliação da banda 878 cm^{-1} trouxe informações sobre a deformação de anéis benzenóides no plano e ângulos de torção entre dois anéis da cadeia. É importante notar que nas amostras com maior massa de TiO_2 houve definição expressiva dessa banda, o que sugere maior planaridade das cadeias e confirmação da presença de estruturas polariônicas.

Tabela 5: Atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros Raman na região 250-1000 cm^{-1} .

Frequência (cm^{-1})	Frequência (cm^{-1}) Literatura	Atribuição
<i>TiO₂</i>		
197	196	Fase anatase modo de vibração E _g
397	397	Fase anatase modo de vibração B _{1g}
432	435	Fase rutilo modo de vibração E _g
515	513	Fase anatase modos de vibração B _{1g} + A _{1g}
637-639	639	Fase anatase modo de vibração E _g
828	826	Fase rutilo modo de vibração B _{2g}
<i>Compósitos</i>		
192-204	200	Deformação C _{anel} -N-C _{anel} e modos reticulares
295-297	296	Deformação C _{anel} -N-C _{anel} e modos reticulares
396-436	413	Deformação C-C
515-522	516	Deformação C-C
576-590	574	Modos de aminas terciárias em porções reticuladas
641	640	Deformação do anel benzenóide
652	656	Deformação assimétrica HSO ₄ ⁻
708-714	710	Deformação do anel fora do plano
808-815	811	Deformação C-H anel quinóide fora do plano
830-837	835	Deformação do anel quinóide no do plano
871-877	874	Deformação do anel benzenóide no plano

*Rezaee, Khoie, Liu (2011); Sahoo, Arora, Sridharan (2009); Welteet al. (2008); Bernad, Goff (2006); Silva et al. (2000); Cochet et al. (2000); Silva, Torresi, Temperini (2000); Colomban, Folch, Gruger (1999).

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), e espectroscopia de energia dispersiva de raios (EDS)

A morfologia dos materiais sintetizados foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e transmissão. As amostras foram avaliadas na forma de pó

que resultaram da mistura da fração de filme e da contida na dispersão aquosa, por essa razão as amostras PANI, NTC:PANI e NTC:PANI:TiO₂ apresentaram mais de um tipo de morfologia.

A figura 22 (A) apresenta a morfologia majoritariamente encontrada na amostra de PANI que consistiu na formação de nanofibras finas e também em pequenas massas poliméricas. A figura 22 (B) mostra algumas regiões encontradas na amostra que continham nanofibras de maior diâmetro muito associadas a massas poliméricas. Huang e Kaner (2004 e 2006) mostraram que logo após o surgimento da coloração verde a morfologia da polianilina é fibrilar, e conforme decorre mais tempo de reação, as fibras iniciais passam a atuar como núcleos para polimerização heterogênea com crescimento irregular sobre as mesmas formando uma massa polimérica. Esse processo é chamado de crescimento secundário. Por essa razão os autores afirmaram que a morfologia intrínseca da polianilina sintetizada por oxidação é fibrilar. Somadas as informações da literatura e a imagem da figura 22 (B) sugere-se que as massas poliméricas tem sua origem em nanofibras que coalesceram em pequenas placas como resultado do crescimento secundário ocorrido do longo tempo de reação (22 horas) proposto na metodologia aplicada neste trabalho. Salvatierra (2010) ainda afirma que a agitação no sistema interfacial de polimerização favorece a nucleação heterogênea, que ocorre na superfície de vidro do balão e sobre as nanofibras formadas no início, resultando na formação de aglomerados devido ao crescimento secundário.

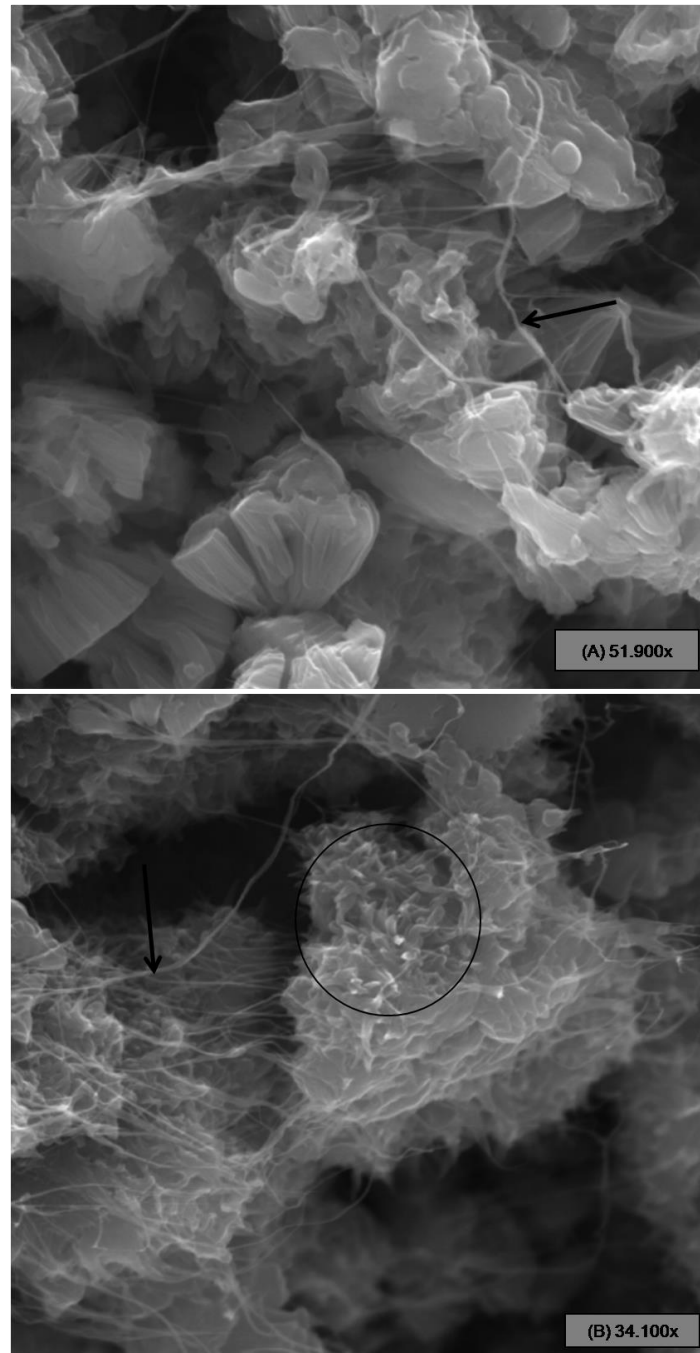


Figura 22: Imagens de MEV da amostra PANI. As setas indicam as fibras e o círculo mostra a associação de fibras e aglomerados.

Na síntese de NTC:PANI foram observados dois tipos principais de morfologia; o primeiro tipo (figura 23 (A)) constituiu na presença de nanofibras associadas aos nanotubos de carbono e que parecem formar massas poliméricas pela coalescência das nanofibras. Outro tipo de morfologia que também se mostrou marcante (figura 23 (B)) foram massas extensas de polímero com nanotubos de carbono distribuídos. Resultados encontrados por Salvatierra (2010) em sistemas

interfaciais também mostraram morfologias bastante similares, sendo que o material encontrado na dispersão aquosa foi majoritariamente fibrilar e massas poliméricas com NTCs distribuídos no material da interface (filme). Considerando que a metodologia usada neste trabalho foi mesma que Salvatierra (2010) pode ser inferido que as nanofibras tem sua origem no material que fica disperso na fase aquosa e a massa polimérica com NTCs no filme.

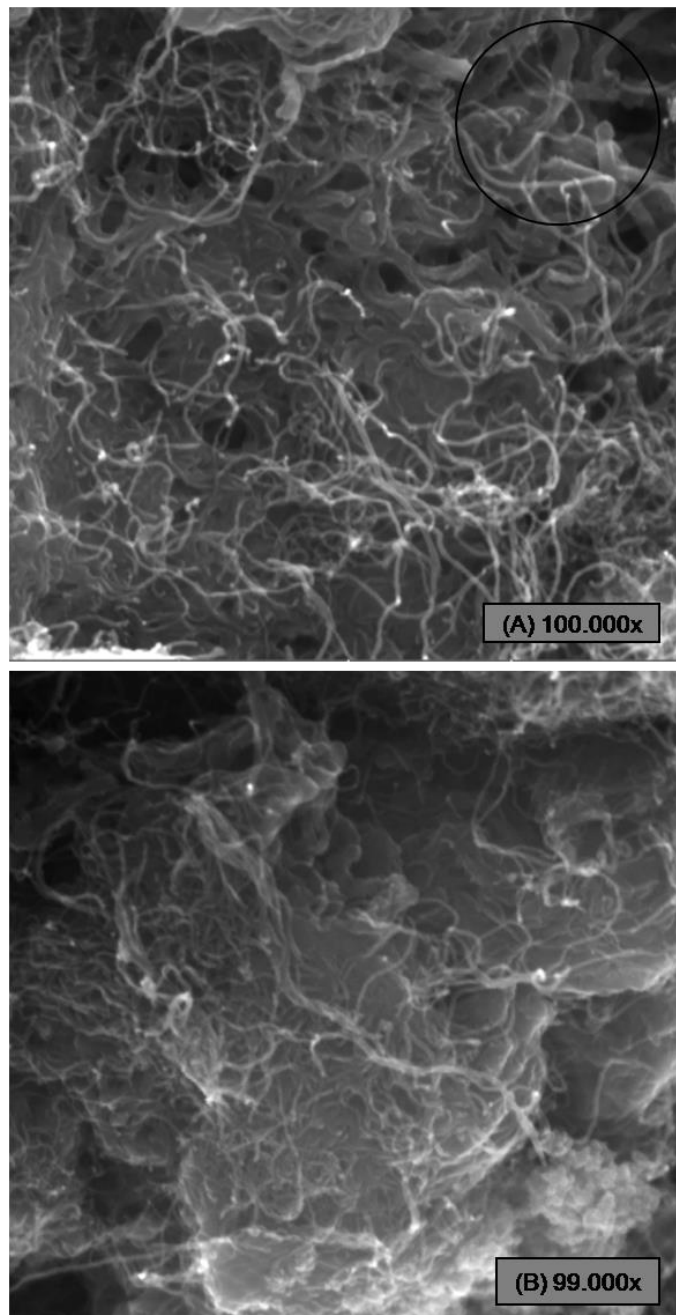


Figura 23: Imagens de MEV da amostra NTC:PANI. O círculo na figura A mostra fibras de polianilina.

Os nanocompósitos NTC:PANI:TiO₂ e NTC:PANI:TiO₂-conc apresentaram dois tipos de morfologia (figura 24 (A e B)). Houve presença de massa polimérica com NTCs distribuídos, que provavelmente tiveram sua origem na interface (filme), e grande quantidade de partículas de TiO₂ associadas às massas de polianilina, que representaram as várias imagens obtidas por MEV (figura 24 (B)). Imagens por MET (figura 24 (C)) evidenciaram essa associação entre polianilina e TiO₂, mas também mostraram nanopartículas isoladas. No entanto, análises de EDS (Figura 25) feitas sobre as nanopartículas de óxido confirmaram a presença carbono e nitrogênio. Isso corrobora com a sugestão feita no item 5.1, de que a anilina foi preferencialmente adsorvida na superfície das partículas de óxido, resultando na transferência de fase do monômero e crescimento marcante do polímero também na fase aquosa.

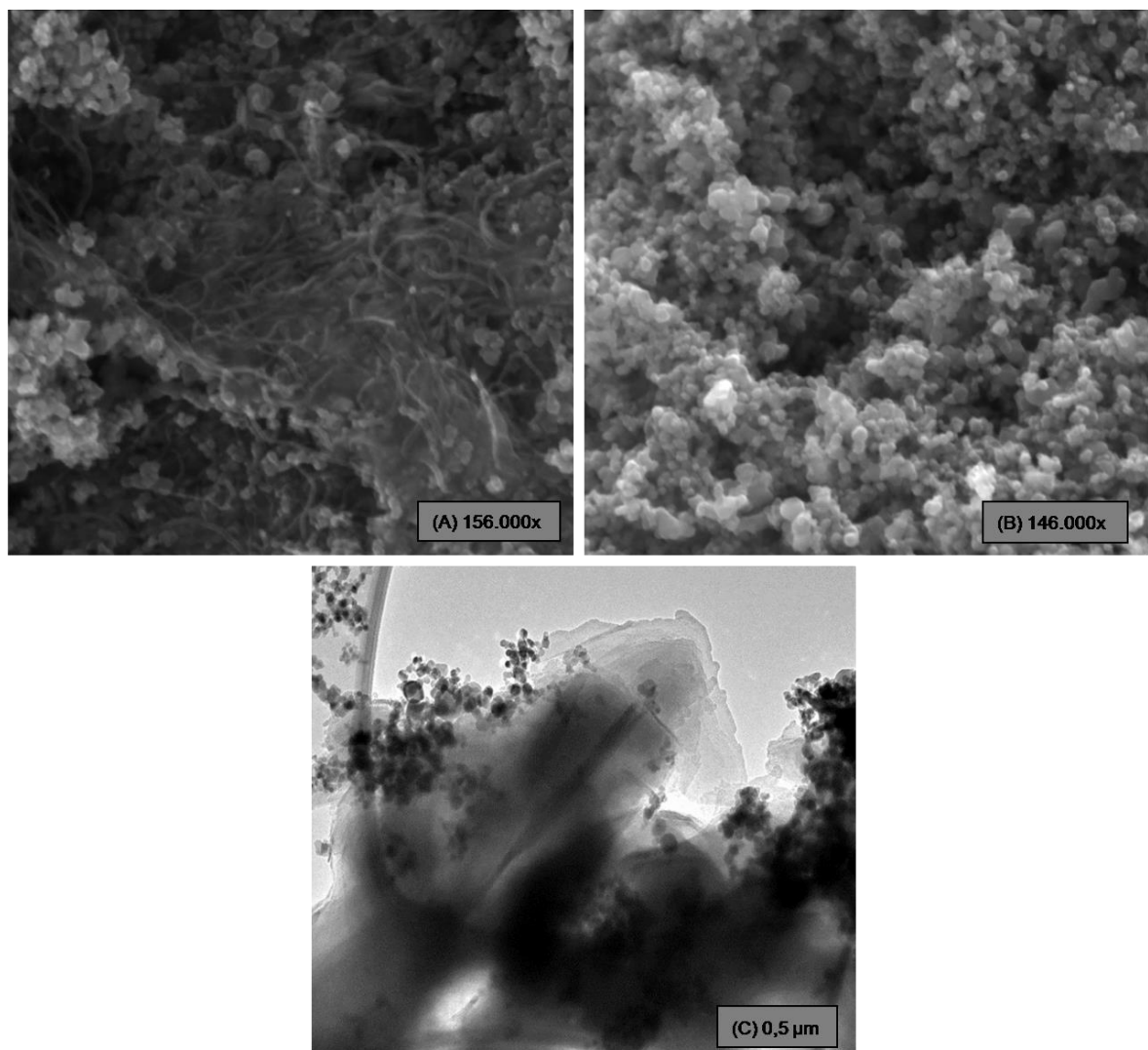


Figura 24: Imagens de MEV (A e B) e MET (C) da amostra NTC:PANI:TiO₂.

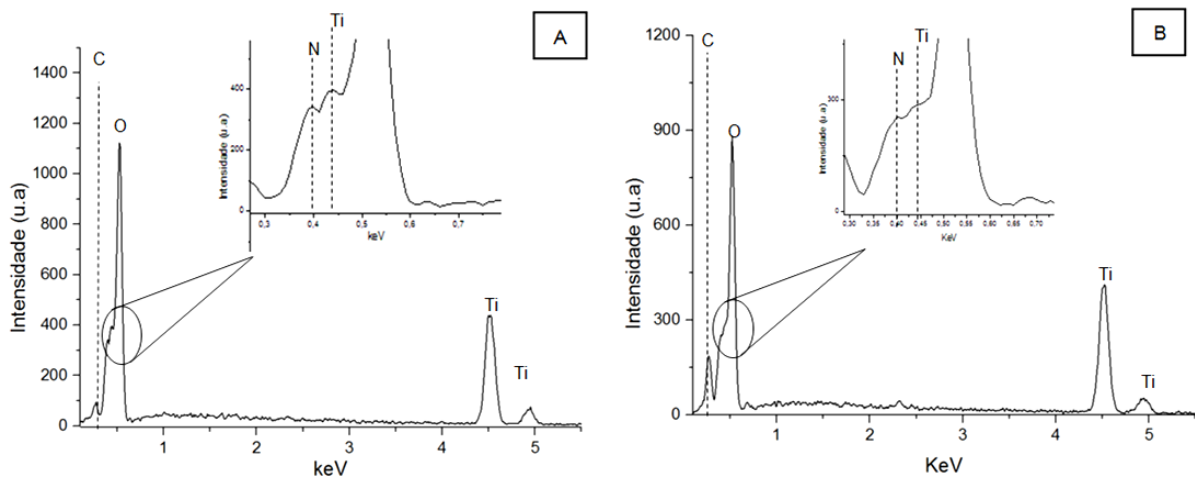


Figura 25: Espectros EDS das amostras NTC:PANI:TiO₂ (A) e PANI:TiO₂-conc(B).

Nas amostras PANI:TiO₂ e PANI:TiO₂-conc, a formação de material ocorreu preferencialmente na fase aquosa e a morfologia avaliada por MEV (figura 26) mostrou apenas nanopartículas de TiO₂. Análise por EDS sobre as nanopartículas (figura 25 (B)) indicaram presença de polianilina associadas às nanopartículas, em virtude da presença do pico de carbono e nitrogênio.

Em todas as amostras que contiveram nanopartículas de TiO₂, não foram encontradas nanofibras de polianilina, isto mostra o efeito marcante do óxido sobre a morfologia do polímero. Resultados similares foram obtidos por Deivanayaki et al. (2013) para compósitos de polianilina/TiO₂.

Finalizadas as principais caracterizações dos nanocompósitos sintetizados, os itens a seguir mostrarão o estudo inicial de sua aplicação na degradação fotocatalítica de um fármaco via sistema solar simulado.

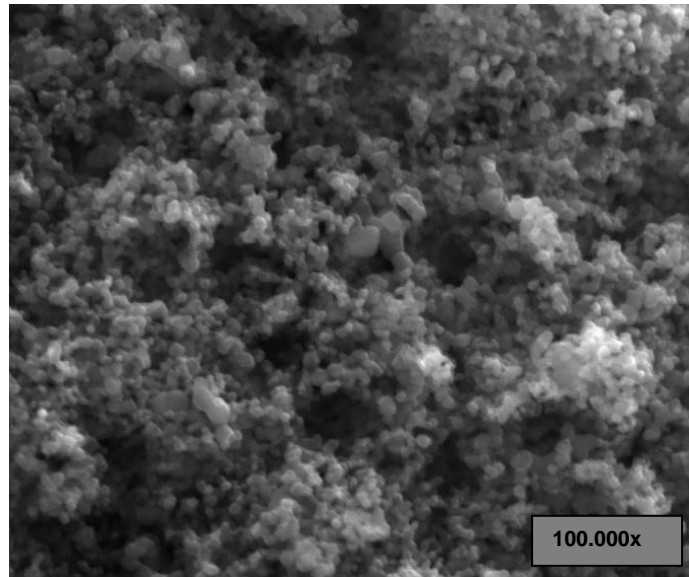


Figura 26: Imagens de MET da amostra PANI:TiO₂-conc.

5.2 APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS SINTETIZADOS EM TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO

A avaliação de desempenho dos catalisadores sintetizados iniciou-se pela adoção de critérios que permitisse a melhor determinação de fotodegradação sob radiação visível, ou seja, a fotossensibilização do TiO₂-P25 pela polianilina. Os critérios foram fundamentados na escolha do contaminante, posição e qualidade da fonte luminosa, e uso de filtro para radiação ultravioleta (UV).

Grimm (2014) informa que 43 % da energia radiante do sol correspondem à luz visível (Vis) (400 – 700 nm), 49 % ao infravermelho próximo (IV), 7 % ao ultravioleta (UV), e menos de 1% a raios X, gama e ondas de rádio. Ainda há autores que informam percentuais de 3 a 5 % de UV que atingem a superfície terrestre (PELAEZ et al., 2012; LI et al., 2008a). Diante disso, foi necessário selecionar fonte de radiação que melhor representasse o espectro de emissão da radiação solar, o que é bastante diferente das lâmpadas de vapor de mercúrio convencionalmente usadas em fotocatalise heterogênea. A figura 27 apresenta o espectro de emissão de uma lâmpada de vapor de mercúrio e da luz solar.

Dentre as opções de lâmpadas que existem, as halógena e xênon são as que melhor representam a luz solar, em virtude de possuírem um amplo espectro de emissão de comprimentos de onda desde o UV até o infravermelho próximo. A figura 28 apresenta o espectro da lâmpada halógena (XELUX – 250 W) que foi adotada neste trabalho. A emissão estende-se desde o UVA em menor intensidade até a região do infravermelho próximo (1100 nm). A região entre 750 a 900 nm foi aquela com maior intensidade de emissão, mas a partir de 650 nm estendendo até 1000 nm houve emissão considerável. O perfil geral de emissão de comprimentos de onda da lâmpada halógena mostrou-se mais similar à luz solar do que aquele obtido por uma lâmpada de vapor de mercúrio (figura 27 e 28). Adicionalmente, a aplicação da lâmpada de 250 W teve como base os resultados positivos encontrados na literatura em que foram usadas lâmpadas halógena de 300 W (GU et al., 2012; LI et al., 2008a).

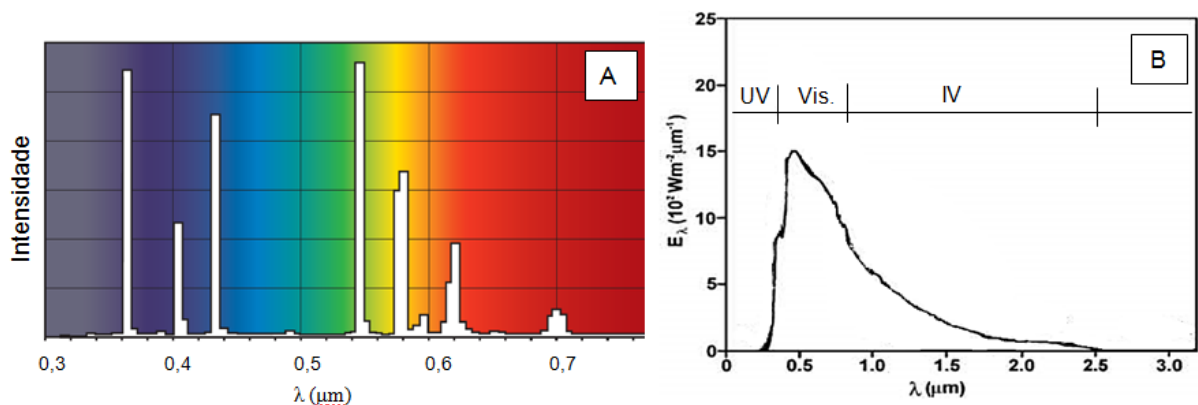


Figura 27: Espectro de emissão característico de uma lâmpada a vapor de mercúrio (A) e da luz solar (B).

Fonte: Adaptado de (A) Philips (2014) e (B) Grimm (2014).

A figura 28 traz o perfil de absorção no UV-Vis dos filmes sintetizados de NTC:PANI e NTC:PANI:TiO₂. Fica evidente que a banda de absorção da polianilina na região do vermelho/roxo (~ 650 a 850 nm), responsável pela coloração verde típica desse polímero (WALLACE, 2009), foi coincidente com a região de emissão mais intensa da lâmpada halógena. Portanto, o sistema elaborado associou o máximo de eficiência tanto da lâmpada quanto dos catalisadores. Além disso, os espectros dos filmes mostram as bandas típicas para a forma dopada da polianilina

(sal esmeraldina - figura 8) em aproximadamente 800 nm para a transição π - pôlaron, 439 nm para transição pôlaron - π^* e 352 nm para π - π^* .

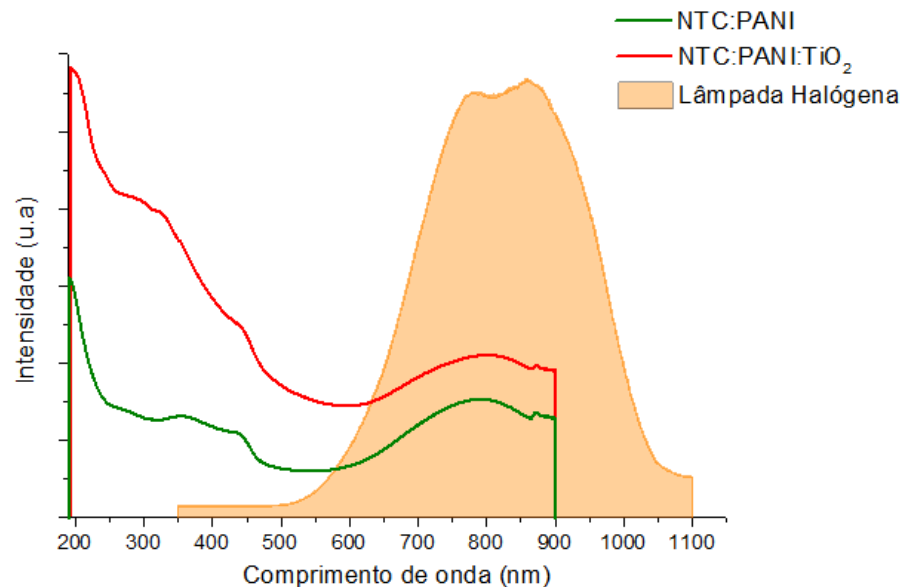


Figura 28: Espectro de emissão da lâmpada halógena XELUX 250 W e espectros das amostras NTC:PANI e NTC:PANI:TiO₂ na forma de filme fino.

O critério sobre o posicionamento da lâmpada foi estabelecido através de medidas de energia na faixa do UVA (320 – 390 nm), utilizando radiômetro portátil. Inicialmente foram coletados dados referentes à luz solar em algumas situações de presença ou ausência de nuvens, e período do dia (tabela 6). As medidas foram feitas no mês de janeiro e tiveram um contexto climático de muita incidência de radiação UVA, sendo considerado extremo pelos parâmetros do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (INPE; 2014) pertencente ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Entre 11h00 a 14h00 foram registrados níveis extremos de UV o que refletiu em resultados de 17,3 e 27,0 W m⁻² quando houve aparição do sol. No entanto, nesse mesmo intervalo de tempo, quando o sol foi encoberto por muitas nuvens foram obtidos resultados bastante inferiores, na ordem de 5 W m⁻². Outras medidas realizadas ao final da tarde, quando o índice de UV foi considerado baixo pelo INPE (2015a), com sol encoberto foi registrado 3,6 W m⁻².

A partir desses dados e também pelos sistemas de fotocatalise elaborados por Wang et al. (2010) a lâmpada halógena, na posição vertical, foi posicionada a 8 cm do topo da solução no reator. Nessa distância não houve superaquecimento do sistema e a energia incidente de UVA foi $1,90 \text{ W m}^{-2}$. Diversos trabalhos encontrados na literatura que aplicaram sistema solares de fotocatalise com TiO_2 normalmente trabalharam em horários (11 – 15 horas) quando a incidência de UVA era máxima ($20 - 30 \text{ W m}^{-2}$) (MIRANDA-GARCÍA et al., 2011; COSTA, 2011; XIAO et al., 2008; MALATO et al. 2002; PARRA, MALATO, PULGARIN; 2002). Por essa razão, a situação branda foi selecionada para melhor avaliar o desempenho do sistema considerando momentos desfavoráveis de energia UVA; quando passa ser importante que a radiação visível também seja capaz de viabilizar a fotocatalise. Adicionalmente, Parra, Malato e Pulgarin (2002) afirmam que em dias muito com muitas nuvens o nível de UVA reduz drasticamente afetando o desempenho da fotodegradação de contaminantes. Além disso, INPE (2015b) afirma que a incidência de UVA no verão chega a ser superior em 30 % daquela no inverno, ou seja, os menores valores de UVA medidos em janeiro (verão) podem ser ainda menores no inverno. Isso reforça ainda mais a necessidade de simular sistemas solares de fotocatalise em condições brandas de incidência de UVA. Outra medida de energia emitida pela lâmpada halógena ocorreu em 600 nm e resultou em $268,71 \text{ W m}^{-2}$. Esse valor representa cerca de 141 vezes a mais de energia emitida num ponto do visível (600 nm) do que aquela na região UVA (320 - 390 nm).

Tabela 6: Resultados de energia da radiação UVA do sol, lâmpada halógena e de vapor de mercúrio.

Fonte de radiação e condições de medida	UVA (320 - 390 nm) W m^{-2}
*Solar: jan/2014 às 12h30min. Ensolarado	27,0
*Solar: jan/2014 às 13h30min. Sol entre nuvens.	17,3
*Solar: jan/2014 às 12h30min. Sol encoberto	5,3
*Solar: jan/2015 às 17h00min. Sol encoberto	3,6
**Lâmpada halógena	1,9
**Lâmpada vapor de mercúrio	18,5

* Referem-se a medidas máximas obtidas.

** Dado coletado em 8 cm de distância entre o detector do radiômetro e a lâmpada na posição vertical.

A literatura é rica em estudos de fotodegradação sob radiação visível artificial oriunda de lâmpadas halógenas e xênon na sua maioria, o intuito em geral é avaliar o potencial do sistema caso seja utilizada a luz solar. Contudo, grande parte desses trabalhos utilizam filtros especiais para remover qualquer emissão UVA que possa existir na lâmpada utilizada (WANG et al., 2012; GU et al., 2012; WANG et al., 2010; DAI et al., 2009; LI et al., 2008a; ZHANG et al., 2008). Do ponto de vista de Pelaez et al. (2012) e Parra, Malato e Pulgarin (2002) é importante que não seja utilizado filtro nos experimentos com radiação artificial de maneira que haja representação do espectro solar, o que inclui uma parcela de UVA. O uso de filtro indica a atividade do catalisador sob luz visível, o que representa uma caracterização mais detalhada do material; entretanto não representa a aplicação sob luz solar. Diante disso, neste trabalho, não foi utilizado filtro para UVA, sendo que a posição da lâmpada garantiu incidência de UVA próxima a uma situação branda e real da luz solar (tabela 6).

A escolha do substrato, ou seja, o contaminante modelo foi outra variável importante a ser considerada na avaliação da fotossensibilização do TiO_2 -P25 sob luz solar simulada. Os corantes são amplamente usados em estudos mais diversos de fotocatalise heterogênea, inclusive a grande maioria dos autores citados neste item fez uso de corantes (tabela 1). Contudo a absorção na região do visível pelo corante também o faz atuar como fotossensibilizador do sistema com TiO_2 (LI et al., 2011; PELAEZ et al., 2012). Por isso, Yan et al. (2006) após estudos sobre a interferência do uso de corante, recomendaram que o substrato modelo não absorva na região espectral em que se pretende estudar a excitação do catalisador. Além da questão ambiental que envolve os poluentes emergentes, a escolha do fármaco sulfametoxazol como substrato modelo também teve como fundamento a não interferência na fotossensibilização do TiO_2 -P25 já que em água forma uma solução incolor. Salienta-se que ainda não foram encontrados trabalhos que apliquem compósitos envolvendo polianilina e óxido de titânio em degradação de fármacos (tabela 1).

5.2.1 Potencial fotocatalítico dos nanocompósitos sintetizados

O processo de fotocátalise de sulfametoxazol foi realizado com a variação no tipo de catalisador utilizado durante o processo. Em virtude da presença de polianilina como fotossensibilizador o pH do meio necessariamente precisou ser ácido ($\text{pH} < 3$) para que fosse mantida a forma condutora do polímero (verde) (WALLACE et al. 2009; HUANG, MACDIARMID, 1993). Contudo, Cruz (2012) e Abellán et al. (2007) mostraram que condições ácidas ($\text{pH} \leq 4$) foram favoráveis para fotocátalise de sulfametoxazol. A concentração de catalisador de 200 mg L^{-1} foi selecionada com base em estudos preliminares de Cruz et al. (2010) que otimizaram o processo para operarem com menor massa sem ônus na eficiência. A concentração do fármaco (20 mg L^{-1}) foi selecionada conforme Cruz (2010), o que viabilizou o monitoramento por espectroscopia UV-Vis.

Estudo comparativo entre as lâmpadas halógena e vapor de mercúrio foi efetuado com o controle $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e com demais condições iguais. A figura 29 apresenta os resultados coletados. Fica claro que a eficiência na remoção do fármaco foi mais pronunciada no final do período de 2 horas (98 % de remoção) sob a lâmpada de vapor de mercúrio, já que a mesma fornece grande intensidade de energia na faixa de excitação do $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Nota-se que a remoção por fotólise com essa lâmpada foi bastante significativa (70 % em 2 horas). Por outro lado, a fotocátalise com a lâmpada halógena foi capaz apenas de promover 34 % de remoção do fármaco, e a remoção por fotólise foi discreta. O efeito da mudança da fonte luminosa foi marcante não apenas no percentual de remoção final, mas também na cinética do processo e no perfil espectral no UV-Vis dos intermediários da catálise (figura 30). Essa avaliação comparativa entre as fontes luminosas reforça a necessidade de estudos em fotossensibilização para uso da luz solar, com intuito de eliminar o uso de energia artificial (lâmpada de vapor de mercúrio).

O papel da adsorção do fármaco no TiO_2 foi pequena, terminando o processo em menos de 6 % de remoção. A adsorção nas nanopartículas do óxido está associada com a interação dos pares de elétrons não ligantes do nitrogênio do sulfametoxazol (figura 11) e a carga superficial positiva que o TiO_2 assume em pH abaixo de 6,2. Essa interação está fundamentada nos valores de pK_a do fármaco,

que se apresenta na forma neutra nas condições de fotocatalise (pH 2,8). A forma catiônica do sulfametoxazol somente é observada em pH < 1,6 e aniônica em pH > 5,7 (ABELLÁN et al. 2007).

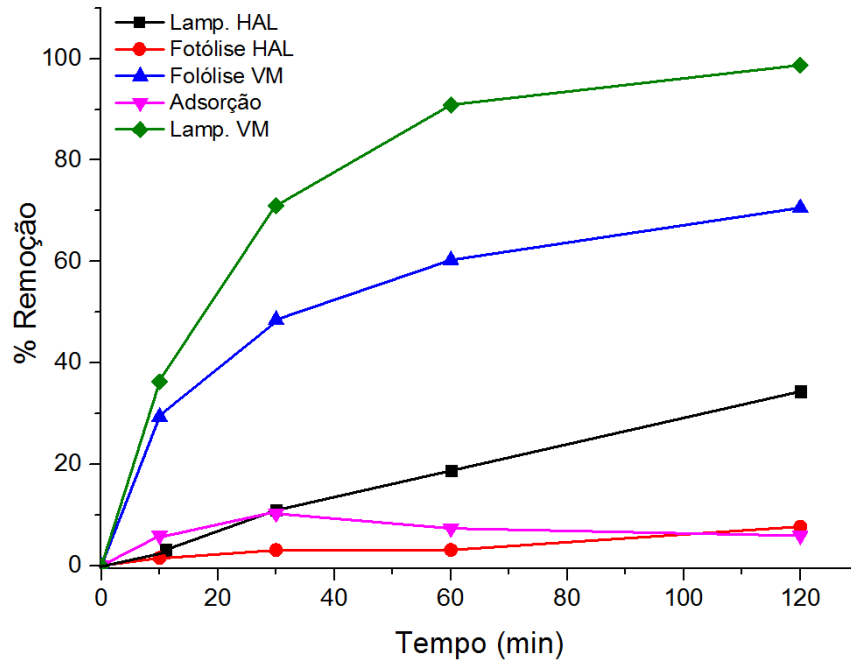


Figura 29: Estudos de degradação de sulfametoxazol 20 mg L⁻¹ por lâmpada vapor de mercúrio (VM), halógena (HAL), adsorção e fotólise. Condições: pH 2,8, volume 10 mL, [TiO₂]: 200 mg L⁻¹, lâmpadas em posição vertical com distância de 8 cm.

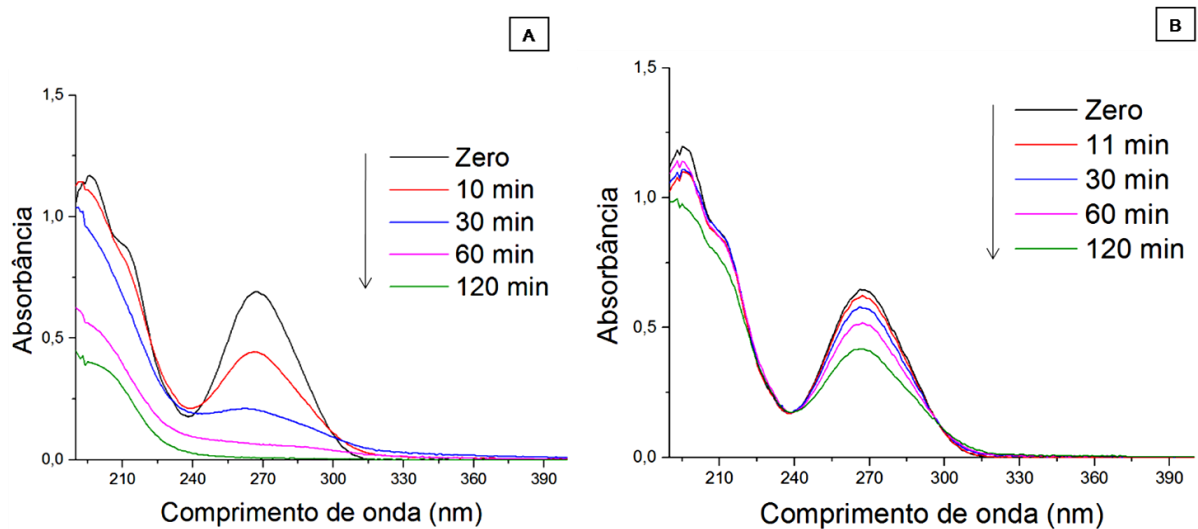


Figura 30: Monitoramento por espectroscopia UV-Vis durante a fotocatalise do sulfametoxazol por lâmpada vapor de mercúrio (A) e halógena (B).

A aplicação dos nanocompósitos em fotocatalise por sistema solar simulado (lâmpada halógena), revelou para todos um perfil UV-Vis de remoção igual aquele coletado no controle de TiO₂-P25 (figura 30 (B)). A banda característica do sulfametoxazol está centrada em 268 nm que se refere a transição $\pi - \pi^*$ do anel benzênico (figura 11), a qual foi utilizada para monitorar a remoção do fármaco (ALMANDOZ; SANCHO; BLANCO, 2014).

Quanto ao uso dos nanocompósitos, a figura 31 apresenta a remoção do fármaco em função do tempo através de fotocatalise e adsorção. A remoção de sulfametoxazol foi mais pronunciada quando aplicado o catalisador PANI:TiO₂-conc (43 %). Para os demais a remoção foi bastante similar ao TiO₂-P25 na ordem de 35 %, o que indica que a pequena parcela de UVA incidente foi responsável pela ativação desses compósitos assim como ocorreu para o controle TiO₂-P25.

A melhor eficiência do catalisador PANI:TiO₂-conc pode ser relacionada com a presença de menor percentual de massa de polianilina (0,96 %) dentre os catalisadores. Trabalhos em fotocatalise que também utilizaram a associação entre polianilina e TiO₂ demonstraram que maior eficiência é encontrada quando o percentual de polianilina é baixo em relação ao TiO₂ (LI et al., 2008b). Para Gu et al. (2012) maior eficiência foi alcançada quando houve 1 % de polianilina no compósito. Wang et al. (2010) e Li et al. (2008b) obtiveram melhores resultados em 0,2 % e 0,71 % de polímero, respectivamente. Zhang et al. (2008) observaram maior eficiência em 2 a 3 % de polianilina, e também acrescentaram que houve maior transporte de carga nessas proporções e ainda sugeriram que os resultados estavam associados a fina camada de polianilina (0,7 - 0,8 nm) sobre as partículas de TiO₂ (*core-shell*). Nesses trabalhos, experimentos mostraram que houve redução de eficiência em quantidades maiores de polianilina. Além disso, a associação entre polianilina e TiO₂ na amostra PANI:TiO₂-conc, promoveu maior sinergismo e eficiência na fotossensibilização.

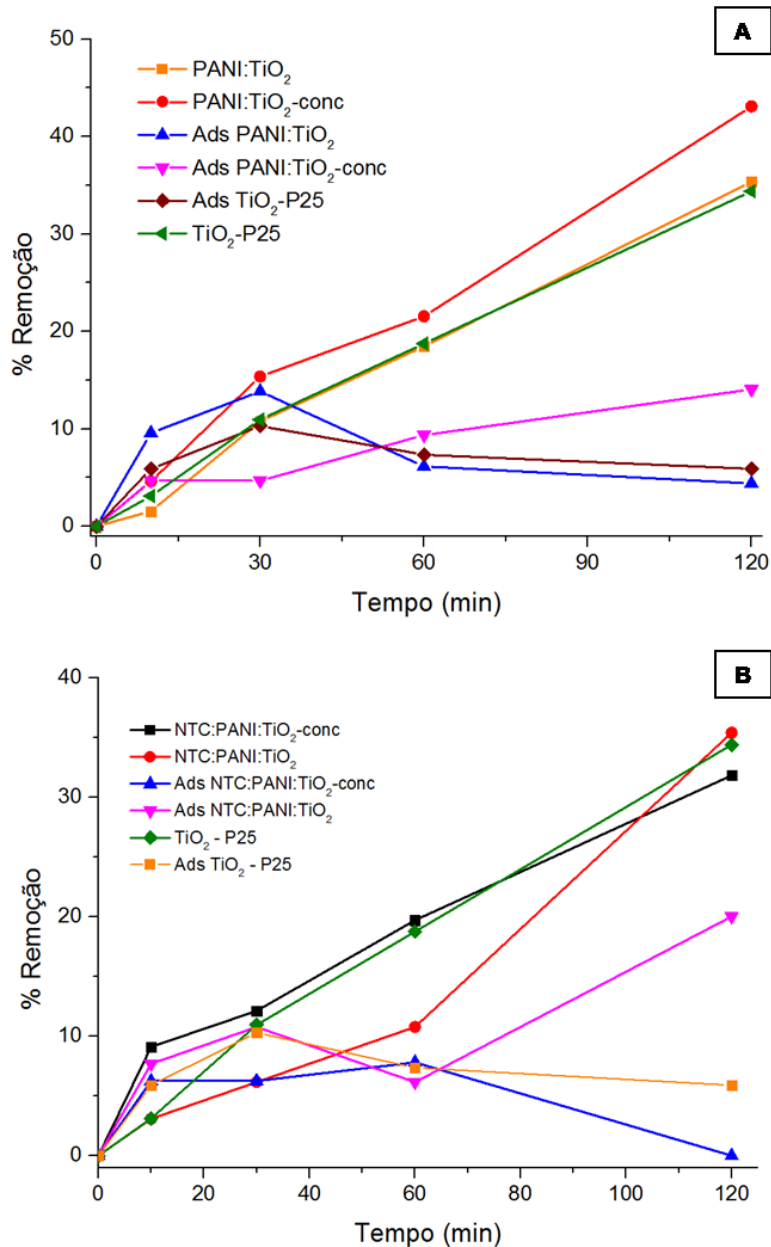


Figura 31: Remoção de sulfametoxazol (20 mg L^{-1}) por fotocatalise, fotólise e adsorção através de catalisadores PANI:TiO₂, PANI:TiO₂-conc (A), e NTC:PANI:TiO₂, NTC:PANI:TiO₂-conc (B). Condições: pH 2,8, volume 10 mL, [TiO₂]: 200 mg L^{-1} , lâmpada halógena em posição vertical com distância de 8 cm. Avaliação da remoção através da redução da banda em $\lambda = 268 \text{ nm}$.

A capacidade de adsorção foi mais relevante para o compósito NTC:PANI:TiO₂, o que pode estar associado a disponibilidade de NTCs e pelo maior percentual em massa de NTCs e PANI que esta amostra obteve em relação as demais. Era esperado que a presença de NTCs reduzisse a recombinação eletrônica-lacuna no compósito em razão de sua alta afinidade por elétrons e condutividade (ZARBIN, 2007) aumentando assim a eficiência catalítica; entretanto esse material foi indiferente nos resultados de fotocatalise, o que mostra que além dos

componentes, a morfologia dos compósitos tem interferência significativa na sua aplicação.

Estudos anteriores sobre degradação de sulfametoxazol sob luz solar utilizando compósitos com polianilina não foram encontrados na literatura. Contudo, trabalhos com TiO_2 e luz solar foram realizados por Miranda-García et al. (2011) que obtiveram remoção de sulfametoxazol em efluente doméstico na ordem de 90 % em 77 minutos. Klamerth et al. (2009) em 145 minutos alcançaram máximo de remoção desse antibiótico sob luz solar, utilizando TiO_2 -P25 Degussa. A elevada remoção de sulfametoxazol nesses trabalhos em tempos curtos está relacionado com condições mais enérgicas de emissão de UVA solar e baixa concentração de contaminantes ($100 \mu\text{g L}^{-1}$). Nesses casos o enfoque dado foi em remoção de fármacos em ambientes naturais e estações de tratamento de esgoto doméstico, o que não necessariamente representa condições de concentração para efluentes de indústrias farmacêuticas. Já Abellán, Giménez e Esplugas (2009) sob luz solar simulada obtiveram cerca de 90 % de remoção de sulfametoxazol em 6 horas, utilizando TiO_2 -P25 Degussa. O longo tempo de remoção nesse trabalho pode estar associado a concentração de substrato usada que foi 100 mg L^{-1} . Por isso, nas condições adotadas neste trabalho valores maiores de remoção do substrato podem ser alcançados em maiores tempos de irradiação e pela otimização de outros parâmetros de operação. Entretanto, é importante salientar que o principal foco foi avaliar o desempenho comparativo entre os catalisadores sintetizados e o TiO_2 -P25, visando determinar o efeito fotossensibilizador da polianilina.

Na literatura foram encontradas várias possibilidades para o mecanismo da fotossensibilização, mas a figura 32 apresenta um ponto em comum que todos os trabalhos estudados descrevem. O diagrama apresentado na figura 32 mostra que o sinergismo entre a polianilina e o óxido de titânio pode ser compreendido inicialmente pela fração da luz visível que é absorvida pelo polímero e pela transferência de carga para LUMO. Através da disposição dos níveis de energia do LUMO do polímero e da banda de condução do TiO_2 , os elétrons fotogerados na polianilina são transferidos para a banda de condução do óxido, e a partir daí reações com O_2 levam a formação de radicais. Desta forma há boa separação de cargas e aumento na eficiência em fotocatalise via luz visível (GOU, CHEN, SU, 2004; SENADEERA et al., 2004; LI et al. 2006; LI et al, 2008a, LI et al., 2008b;

ZHANG et al., 2008; WANG et al.; 2010; PRASTOMO et al., 2011; GU et al., 2012; RADOICIC et al., 2013; RAZAK; NAWI; HAITHAM, 2014; JEONG et al., 2014).

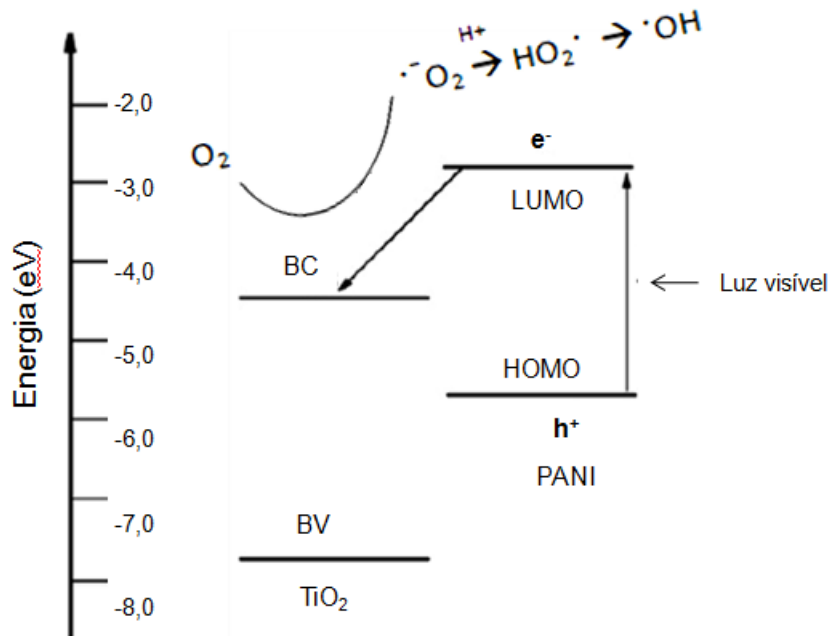


Figura 32: Diagrama esquemático de uma via de fotossensibilização do TiO_2 pela polianilina. Fonte: Adaptado de Li et al. (2006)

Outra descrição do mecanismo divulgada na literatura inclui mais vias de separação de cargas e sítios reativos além daquela descrita anteriormente. A figura 33 (A) mostra que há transferência do elétron da banda de valência (BV) do óxido para a lacuna formada na banda de valência da polianilina, este evento resulta numa lacuna na BV do TiO_2 . Isso aumenta a separação de cargas e permite que a lacuna formada no óxido participe também nas reações de oxidação (GOU, CHEN, SU, 2004; WANG; MIN, 2007; LI et al., 2008a). Finalmente, o mecanismo também pode incluir o efeito da incidência de uma parcela de UVA no sistema, tendo em vista que a luz solar também é composta por esse tipo de radiação. A figura 33 (B) apresenta a situação de ativação direta do TiO_2 que ocorre paralelamente a da polianilina. Nessa situação há maior densidade de elétrons nas bandas de condução tanto do óxido como do polímero, de maneira que reações para formação de radical hidroxila ocorrem tanto pelos sítios redutores (BC) como oxidantes (BV). Assim o aumento da eficiência pelo uso de compósitos está relacionado com a maior separação de

cargas e redução da recombinação (SENADEERA et al., 2004; LI et al. 2006; ZHANG et al., 2008; WANG et al.; 2010; RADOICIC et al., 2013).

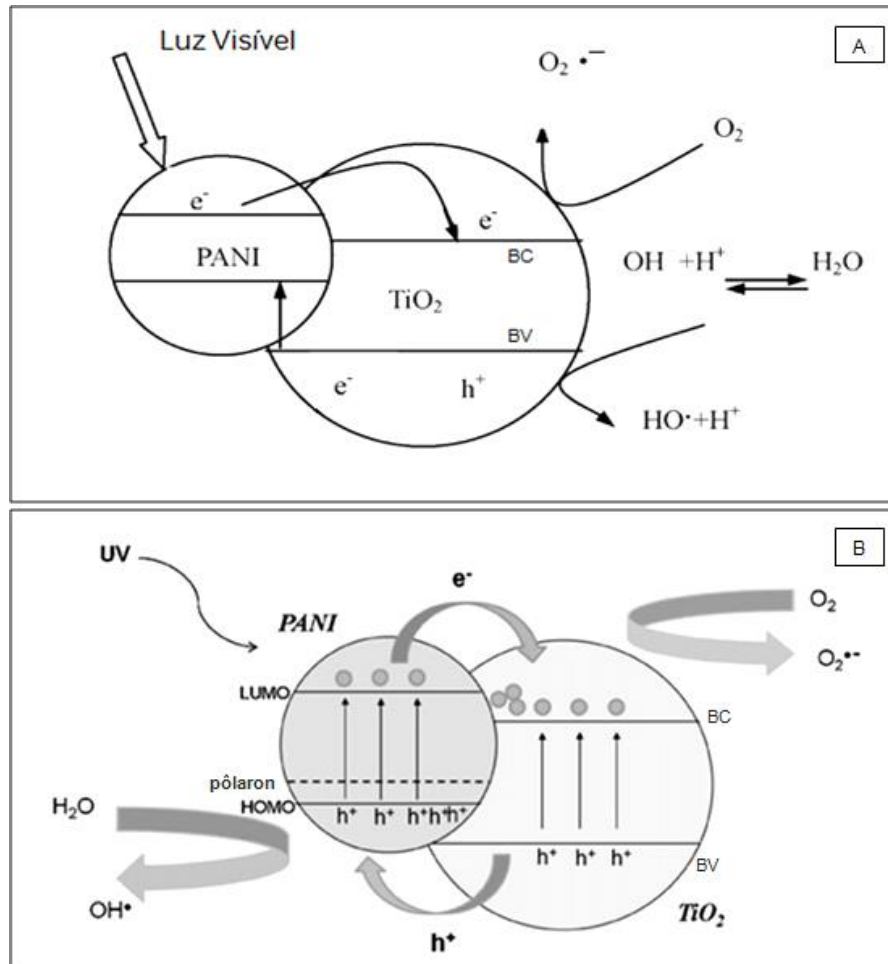


Figura 33: Diagramas esquemáticos da fotossensibilização do TiO_2 pela polianilina sob luz visível (A) e luz UV (B).

Fonte: (A) Adaptado de Li et al. (2008a)

(B) Adaptado de Radoicic et al. (2013)

Dentre as diversas vias de remoção do contaminante Wang et al. (2010) e Radoicic et al.(2013) ainda afirmam que as lacunas formadas na polianilina também participam de reações de oxidação, seja pela interação direta com contaminante ou pela formação de radicais hidroxilas via reação com a água.

Deve ser salientado que as transferências de cargas em compósitos que promovem aumento de eficiência em catálise, são decorrentes das propriedades dos materiais, no caso em estudo a polianilina é um polímero condutor com boa

capacidade de doação de elétrons e de transporte de carga (lacuna - h^+) (WANG et al.; 2010; RADOICIC et al., 2013).

Diante da discussão feita acima, é fundamental que trabalhos futuros elucidem melhor o mecanismo de fotossensibilização pela polianilina, através de uso de substratos incolores, estudos de níveis de energias, potencial de oxidação e transferência de portadores de carga. Contudo, considerando que a principal via de degradação sob luz visível seja pelos radicais formados na reação do O_2 com os elétrons da BC (figura 32), então sistemas de fotocatalise solar fotossensibilizados por polianilina serão fortemente dependentes da aeração. Trabalhos posteriores poderão explorar essa condição operacional.

Os resultados finais de remoção de sulfametoxazol podem ser aprimorados em função de maior tempo de irradiação, maior incidência de energia visível através do posicionamento horizontal da lâmpada, e otimização da massa de catalisador. Estudos de variáveis de síntese, como a concentração de reagentes, podem levar a formação de filmes finos de PANI.TiO₂ e viabilizar formas imobilizadas em PET. Essas condições sugerem ganhos no desempenho em fotocatalise heterogênea e por isso também poderão ser exploradas em estudos futuros.

6 CONCLUSÃO

A síntese em meio bifásico de nanocompósitos formados por polianilina/TiO₂ e polianilina/TiO₂/NTC resultou na formação expressiva de material predominantemente verde na fase aquosa. A caracterização por termogravimetria indicou o papel importante dos NTCs no aumento do rendimento de obtenção da polianilina. Em contrapartida, o TiO₂ teve efeito negativo na formação do polímero. A morfologia principal da polianilina pura foi fibrilar, no entanto, em todos os catalisadores sintetizados não foram encontradas nanofibras de polianilina, passando a ser uma massa polimérica contínua. Espectros Raman mostraram que as amostras com maior massa de TiO₂ apresentaram polianilina mais polarônica, planar e menos reticulada. As técnicas de difração de raios x e espectroscopia Raman indicaram que o TiO₂ utilizado continha predominantemente a fase anatase.

O sistema de fotocatalise heterogênea com sistema solar simulado foi elaborado com condições brandas, para simular tratamento solar em momentos menos favoráveis, trazendo para escala de bancada a realidade recorrente de sistema solares. A fotossensibilização do TiO₂ pela polianilina foi mais efetiva na amostra PANI:TiO₂-conc devido a fotodegradação do fármaco ter sido mais pronunciada que no uso do padrão TiO₂-P25, o que demonstra a grande potencialidade deste grupo de compósitos para tal finalidade.

REFERÊNCIAS

ABDIRYIM, T.; UBUL, A.; JAMAL, R.; TIAN, Y.; AWUT, T.; NURULLA, I. Solid-State Synthesis and Characterization of Polyaniline/Nano-TiO₂ Composite. **J. of App. Polymer Sci.** v. 126, p. 697–705, 2012.

ABELLÁN, M. N.; BAYARRI, B.; GIMÉNEZ, J.; COSTA, J. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂. **App. Catalysis B: Environmental.** v. 74, p. 233-241, 2007.

ABELLÁN, M. N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim. **Catalysis Today.** v.144, p. 131-136, 2009.

AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **J. of Environ. Management.** v.92, p. 311-330, 2011.

AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite Science and Technology.** Weinheim: WILEY-VCH, 2003.

ALMANDOZ, M.C.; SANCHO, M. I.; BLANCO, S.E. Spectroscopic and DFT study of solvent effects on the electronic absorption spectra of sulfamethoxazole in neat and binary solvent mixtures. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.** v.118, p.112–119, 2014.

AN, G; MA, W.; SUN, Z.; LIU, Z.; HAN, B.; MIAO, S.; MIAO, Z.; DING, K. Preparation of titania/carbon nanotube composites using supercritical ethanol and their photocatalytic activity for phenol degradation under visible light irradiation. **Carbon.** v. 45, p. 1795-1801, 2007.

ASHBY, F. M.; FERREIRA, J. P.; SCHODEK, L. D. **Nanomaterials, nanotechnologies, and desing:** an introduction for engineers and architects. Oxford: Elsevier, 2009.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química:** Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BERNARD, M. C.; HUGOT-LE GOFF, A. Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy: I: Polaron lattice and bipolaron. **Electrochimica Acta**. v. 52, p.595-603, 2006.

BERNARD, M. C.; GOFF, A. H.-L.; JOIRET, S.; ARKOUB, H.; SAIDANI, B. Influence of the nature of substituent on the charge mechanisms in substituted polyanilines (SPANI, POMA) studied by Raman and optical spectroscopies. **Electrochimica Acta**. v. 50, p.1615-1623, 2005.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**. v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BRÉDAS, L. J.; STREET, B. G. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. **Accounts of Chemical Research**. v.18, p. 309-315, 1985.

CANEVALORO JUNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007.

CANLE, M. L.; SANTABALLA, J. A.; VULLIET, E. On the mechanism of TiO₂-photocatalyzed degradation of aniline derivatives. **J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 175, p. 192–200, 2005.

CHEN, L.; HO, Y.; GUO, W.; HUANG, C.; PAN, T. Enhanced visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of phenol by carbon nanotube-doped TiO₂ electrodes. **Electrochimica Acta**. v. 54, p. 3884-3891, 2009.

CHIOU, N.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline nanofibers prepared by dilute polymerization. **Advanced Materials**. v.17, p. 1679-1683, 2005.

COCHET, M.; LOUARN, G.; QUILLARD, S.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II. **J. Raman Spectroscopy**. v. 31, p.1041-1049, 2000.

COLOMBAN, P.; FOLCH, S.; GRUGER, A. Vibrational Study of Short-Range Order and Structure of Polyaniline Bases and Salts. **Macromolecules**. v.32, p.3080-3092, 1999.

COSTA, E. **Síntese, caracterização e propriedades fotocatalíticas de diferentes nanocompósitos TiO₂/C**. 2011. 135f. Tese (Doutorado em Química)–Programa de Pós–Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CRUZ, L. H. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados na degradação de poluentes emergentes (fármacos)**. 2012. 154f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

CRUZ, H. L.; HENNING, G. F.; SANTOS, B. A.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa. **Química Nova**. v. 33, n. 6, p. 1270-1274, 2010.

DAI, K.; PENG, T.; KE, D.; WEI, B. Photocatalytic hydrogen generation using a nanocomposite of multi-walled carbon nanotubes and TiO₂ nanoparticles under visible light irradiation. **Nanotechnology**. v.20, p. 1-6, 2009.

DEIVANAYAKI, S.;PONNUSWAMY, V.; ASHOKAN, S.;JAYAMURUGAN, P.; MARIAPPAN, R. Synthesis and characterization of TiO₂-doped Polyaniline nanocomposites by chemical oxidation method. **Materials Sci. in Semiconductor Processing**. v. 16, p. 554–559, 2013.

DERVISHI, E.; LI, Z.; XU, Y.;SAINI, V.; BIRIS, R. A.; LUPU, D.; BIRIS, S. A. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications. **Particulate Sci. and Technology**. v.27, p.107 - 125, 2009.

FILHO, S. G. A.; FAGAN, B. S.; Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**. v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.

GOGATE, R. P.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**. v.8, p. 501-551, 2004.

GOU, Y.; CHEN, D.; SU, Z. Photocatalyst of nanometer TiO₂/conjugated polymer complex employed for de pigmentation of methyl orange. **App. Catalysis A: General**. v. 261, p. 15-18, 2004.

GU, L.; WANG, J.; QI, R.; WANG; X., XU, P.; HAN, X. A Novel Incorporating Style of Polyaniline/TiO₂ Composites as Effective Visibel Photocatalysts. **J. of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 357, p. 19-25, 2012.

GRIMM, A. M. Disponível em: <<http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/index.html>> acessado em 15 de outubro de 2014.

HOU, J.; WANG, Z.; JIAO, S.; ZHU, H. 3D $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/\text{TiO}_2$ Hierarchical Heterostructure: Synthesis and enhanced Visible-Light Photocatalytic Activities. **J. of Hazardous Materials**. v.192, p. 1772-1779, 2011.

HUANG, X.; WANG, G.; YANG M.; GUO, W.; GAO H. Synthesis of polyaniline-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ composite microspheres and their photocatalytic application. **Materials Letters**. v. 65, p. 2887–2890, 2011.

HUANG, J.; KANER, B. R. A general chemical route of polyaniline nanofibers. **J. Am. Chem. Soc.** v. 126, p. 851-855, 2004a.

HUANG, J.; KANER, B. R. Nanofiber Formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study. **Angewandte Chemie Int. Ed.** v. 43, p. 5817–5821, 2004b.

HUANG, J.; KANER, B. R. The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline. **Chem. Commun.** v.367, p.367–376, 2006.

HUANG, W.; MACDIARMID, A. G. Optical properties of polyaniline. **Polymer**. v.34, n. 9, p. 1833-1845, 1993.

HUANG, W.; HUMPHREY, D. B.; MACDIARMID, G. A. Polyaniline, a Novel Conducting Polymer: Morphology and Chemistry of its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes. **J. Chem. Soc.** v. 82, p. 2385-2400, 1986.

INPE - INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. Disponível em: <<http://satelite.cptec.inpe.br/acervo/acervo.formulario.logic?idProd=4000>> acessado em 16 de outubro de 2014.

INPE - INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. Disponível em: <<http://satelite.cptec.inpe.br/acervo/acervo.formulario.logic>> acessado em 02 de fevereiro de 2015a.

INPE - INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. Disponível em: <http://satelite.cptec.inpe.br/uv/docs/O_que_e_Indice_Ultravioleta_rev1.pdf> acessado em 05 de janeiro de 2015b.

INZELT, G. **Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry**. Leipzig: Springer, 2008.

JEEVANANDA T.; SIDDARAMAIAH; LEE, T. S.; LEE, J. H.; SAMIR, O. M.; SOMASHEKAR, R. Polyaniline-multiwalled carbon nanotube composites: characterization by WAXS and TGA. **J. of App. Polymer Science**. v. 109, p. 200-210, 2008.

JEONG, W.; AMNA, T.; HA, Y.; HASSAN, S. M.; KIM, H.; KHIL, M. Novel PANI nanotube@TiO₂ composite as efficient chemical and biological disinfectant. **Chemical Eng. Journal**. v. 246, p. 204-210, 2014.

KING, C. Y. R.; RUSSEL, F.; BRUN, J.; GORS, C. Carbon nanotube-polyaniline nanohybrids: Influence of the carbon nanotube characteristics on the morphological, spectroscopic, electrical and thermoelectric properties. **Synthetic Metals**. v. 162, p. 1348-1356, 2012.

KLAMERTH, N. M.; MALATO, S.; AGUERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., MALDONADO, M. I.; CORONADO, J. M. Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂ N. **Catalysis Today**. v.144, p. 124–130, 2009.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, G. S.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis. **Química Nova**. v. 25, n.1 , p. 78-82, 2002.

LEARY, R.; WESTWOOD, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. **Carbon**. v. 49, p. 741-772, 2011.

LEE, K.; CHO, S.; PARK, H. S.; HEEGER, A. J.; LEE, C.; LEE, S. Metallic transport in polyaniline. **Nature**, v. 441, p.65-68, 2006.

LEE, S.; LEE, D.; LEE, K.; LEE, C. High-performace polyaniline prepared via polymerization in a self-stabilized dispersion. **Adv. Funct. Materials**. v. 15, p. 1495-1500, 2005.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, M. A. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**. v.93, n. 2, p. 671-696, 1993.

LI, X.; WANG, D.; CHENG, G.; LUO, Q.; AN, J.; WANG, Y. Preparation of polyaniline-modified TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination. **App. Catalysis B: Environmental**. v. 81, p. 267-273, 2008a.

LI, X.; Wang, D.; Luo, Q.; An, J.; Wang, Y.; Cheng, G. Surface modification of titanium dioxide nanoparticles by polyaniline via an *in situ* method. **J. of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 83, p. 1558–1564, 2008b.

LI, X.; TENG, W.; ZHAO, Q.; WANG, L. Efficient visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B by polyaniline-sensitized TiO₂ nanotube arrays. **J. Nanopart Res.** v. 13, p. 6813–6820, 2011.

LI, J.; ZHU, L.; WU, Y.; HARIMA, Y.; ZHANG, A.; TANG, H. Hybrid composites of conductive polyaniline and nanocrystalline titanium oxide prepared via self-assembling and graft polymerization. **Polymer**. v. 47, p. 7361-7367, 2006.

LIAO, G.; CHEN, S.; QUAN, X.; ZHANG, Y.; ZHAO, H. Remarkable improvement of visible light photocatalysis with PANI modified core-shell mesoporous TiO₂ microspheres. **App. Catalysis B: Environmental**. v. 102, p. 126-131, 2011.

LIU, Z.; MIAO, Y.; LIU, M.; DING, Q.; TIJIU, W. W.; CUI, X.; LIU T. Flexible polyaniline-coated TiO₂/SiO₂ nanofiber membranes with enhanced visible-light photocatalytic degradation performance. **J. Colloid and Interface Sci.** v. 424, p. 49-55, 2014.

MACDIARMID, G. A.; EPSTEIN, J. A. Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**. v. 69, p. 85-92, 1995.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **App. Catalysis B: Environmental**. v. 37, p. 1-15, 2002.

MIN, S.; WANG, F.; HAN, Y. An investigation on synthesis and photocatalytic activity of polyaniline sensitized nanocrystalline TiO₂ composites. **J. Mater. Sci.** v. 42, p. 9966–9972, 2007.

MIRANDA-GARCÍA, N.; SUÁREZ, S.; SÁNCHEZ, B.; CORONADO, J. M.; MALATO, S.; M. MALDONADO, M. I. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal waste water treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. **App. Catalysis B: Environmental**. v. 103, p. 294–301, 2011.

MORAIS, L.J. **Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário**. 2005. 207f. Tese (Doutorado em

Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MOURÃO, A. J. L. H.; MENDONÇA, R. V.; MALAGUTTI, R. A.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em Fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**. v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

NANOCYL. Disponível em: <<http://www.nanocyl.com/>> acessado em 20 de janeiro de 2015.

OLAD, A.; BEHBOUDI, S.; ENTEZAMI, A. A. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂/polyaniline core-shell nanocomposite. **Bull. Mater. Sci.**, v. 35, n. 5, p. 801–809, 2012.

OLIVEIRA, M. M. **Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades**. 2005. 175f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

PARRA, S.; MALATO, S.; PULGARÍN, C. New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization isoproturon. **App. Catalysis B: Environmental**. v.36, p. 131–144, 2002.

PELAEZ, M.; NOLAN, T. N.; PILLAI, C. S.; SEERY, K. M.; FALARAS, P.; KONTOS, G. A.; DUNLOP, S.M. P.; HAMILTON, W.J. J.; BYUNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, H. M.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **App. Catalysis B: Environmental**. v. 125, p.331-349, 2012.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, G. S.; PELEGRINI, R.; FREIRE, M.; REYES, J.; MANSILLA, H.; DURAN, N. Evolution of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile effluents. **Chemosphere**. v. 36, p. 2119-2133, 1998.

PHILIPS. Disponível em: <http://www.ecat.lighting.philips.com.br//lampadas/download-de-alta-intensidade/hpl-mercuriodealtapressao/hpln/63073/cat/#t=ProductList&q=merc%C3%BArio&filterState=FG_LP_TYPE%7CL%C3%A2mpadas%3Dchecked?t1=ProductList> acessado em 15 de outubro de 2014.

PHANG, W. S.; TADOKORO, M.; WATANABE, J.; KURAMOTOA, N. Synthesis, characterization and microwave absorption property of doped polyaniline nanocomposites containing TiO₂ nanoparticles and carbon nanotubes. **Synthetic Metals**. v.158, p. 251–258, 2008.

PRASTOMO, N.; AYAD, M.; KAWAMURA, G.; MATSUDA, A. Synthesis and characterization of polyaniline nanofiber/TiO₂ Nanoparticles hybrids. **J. of the Ceramic Society of Japan**. v. 119, p. 342-345, 2011.

POUGET, J. P.; JOZEFOWICZ, M. E.; EPSTEIN, A. J.; TANG, X.; MACDIARMID, A. G.; X-ray structure of polyaniline. **Macromolecules**. v. 24, p.779-789, 1991.

PRON, A.; GENAUD, F.; MENARDO, C.; NECHTSCHHEIN, M. **Synthetic Metals**, v. 24, p.193-201, 1988.

RADOICIC, M.; Z. SAPONJIC, I. A.; JANKOVIC, A. I.; CIRIC-MARJANOVIC, G.; AHRENKIEL, P. S.; COMOR, I. M. Improvements to the photocatalytic efficiency of polyaniline modified TiO₂ nanoparticles. **App. Catalysis B: Environmental**. v. 136–137, p. 133– 139, 2013.

RAZAK, S.; NAWI, A. M.; HAITHAM, K. Fabrication, characterization and application of a reusable immobilized TiO₂–PANI photocatalyst plate for the removal of reactive red 4 dye. **App. Surface Science**. v. 319, p. 90–98, 2014.

REZAEI, M.; KHOIE, M. M. S.; LIU, H. K. The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO₂: An XRD and Raman spectroscopy investigation. **Cryst. Eng. Comm.** v. 13, p. 5055-5061, 2011.

RODRIGUES, M. A.; DE PAOLI, M. A. Electrochemical properties of chemically prepared poly(aniline). **Synthetic Metals**. v. 41, p. 2957-2962, 1991.

SAHOO, S.; ARORA, A. K.; SRIDHARAN, V. Raman line shapes of optical phonons of different symmetries in anatase TiO₂ nanocrystals. **J. Phys. Chem. C**. v. 113, p. 16927–16933, 2009.

SALVATIERRA, V. R.; OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, J. G. A. One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films. **Chemistry Materials**. v. 22, p. 5222-5234, 2010.

SALVATIERRA, V.R. **Nanocompósitos de polianilina e nanotubos de carbono obtidos por polimerização interfacial**. 2010. 129f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SCHNITZLER, C. D.; ZARBIN, J. G. A. Organic/Inorganic hybrid materials formed from TiO₂ nanoparticles and polyaniline. **J. Braz. Chem. Soc.** v.15, n. 3, p. 378-384, 2004.

SENADEERA, G. K. R.; KITAMURA, T.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Deposition of polyaniline via molecular self-assembly on TiO₂ and its uses as a sensitizer in solid-state solar cells. **J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.** v. 164, p.61–66, 2004.

SILVA, J. E. P. D.; TORRESI, S. I. C.; TEMPERINI, M. L. A. Redox Behavior of Crosslinked Polyaniline Films. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 11, n. 1, p. 91-94, 2000.

SILVA, J. E. P. D.; FARIA, D. L. A. D.; TORRESI, S. I. C.; TEMPERINI, M. L. A. Influence of Thermal Treatment on Doped Polyaniline Studied by Resonance Raman Spectroscopy. **Macromolecules.** v. 33, p.3077-3083, 2000.

SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of conducting polymers.** Conjugated polymers: theory, synthesis, properties and characterization. 3.ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

SON, H.; LEE, S.; CHO, I.; ZOH, K. Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO₂ photocatalysis. **Chemosphere.** v. 57, p. 309–317, 2004.

STAFSTROM, S.; BREDAS, L. J.; EPSTEIN, J. A.; WOO, S. H.; TANNER, B. D.; HUANG, S. W.; MACDIARMID, G. A. Polaron Lattice in Highly Conducting Polyaniline: Theoretical and Optical Studies. **Physical review letters.** v. 59, n. 13, p. 1464-1467, 1987.

SUBRAMANIAN, A.; WANG, H. Effect of hydroxyl group attachment on TiO₂ films for dye-sensitized solar cells. **App. Surface Sci.** v. 258, n. 20, p. 7833-7838, 2012.

TAGOWSKA, M., PALYS, B., JACKOWSKA, K., Polyaniline nanotubules-anion effect on conformation and oxidation state of polyaniline studied by Raman spectroscopy. **Synthetic Metals.** v. 142, p.223-229, 2004.

TAKENAKA, S.; ARIKE, T.; MATSUNE, H.; KISHIDA, M. Coverage of carbon nanotubes with titania nanoparticles for the preparation of active titania-based photocatalysts. **App. Catalysis B: Environmental**. v.125, p. 358-366, 2012.

TRAN, D. H.; D'ARCY, M. J.; WANG, Y.; BELTRAMO, J. P.; STRONG, A. V.; KANER, B. R. The oxidation of aniline to produce "polyaniline": a process yielding many different nanoscale structures. **J. of Materials Chemistry**. v. 21, p. 3534–3550, 2011.

VARELA-ÁLVAREZ, A.; SORDO, A. J.; SCUSEIRA, E. G. Doping of Polyaniline by Acid-Base Chemistry: Density Functional Calculations with Periodic Boundary Conditions. **J. Am. Chem. Soc.** v. 127, n. 32, p. 11318-11327, 2005.

WALLACE, G. G.; SPINKS, M. G.; KANE-MAGUIRE, A. P. L.; TEASDALE, R. P. **Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.

WANG, H. Z.; RAY, A.; MACDIARMID, G. A.; EPSTEIN, J. A. Electron localization and charge transport in poly(o-toluidine): A model polyaniline derivative. **Physical Review**. v. 43, n. 5, p. 4373-4384, 1991.

WANG, F.; MIN, S. TiO₂/polyaniline composites: An efficient photocatalyst for the degradation of methylene blue under natural light. **Chinese Chemical Letters**. v.18, p. 1273-1277, 2007.

WANG, F.; MIN, S.; HAN, Y.; FENG, L. Visible-light-induced photocatalytic degradation of methylene blue with polyaniline-sensitized TiO₂ composite photocatalysts. **Superlattices and Microstructures**. v 48, p. 170-180, 2010.

WANG, B.; LI, C.; PANG, J.; QING, X.; ZHAI, J.; LI, Q. Novel polypyrrole-sensitized hollow TiO₂/fly ash cenospheres: Synthesis, characterization, and photocatalytic ability under visible light. **App. Surface Sci.** v. 258, p. 9989-9996, 2012.

WEI, J.; ZHANG, Q.; LIU, Y.; XIONG, R.; PAN, C.; SHI, J. Synthesis and photocatalytic activity of polyaniline–TiO₂ composites with bionic nanopapillastructure. **J. Nanopart Res.** v. 13, p. 3157–3165, 2011.

WELTE, A.; WALDAUF, C.; BRABEC, C.; WELLMANN, J. P. Application of optical absorbance for the investigation of electronic and structural properties of sol–gel processed TiO₂ films. **Thin Solid Films**. v.516, p. 7256–7259, 2008.

XIA, Y., WIESINGER, M. J.; MACDIARMID, G. A.; EPSTEIN, J. A. Camphorsulfonic acid fully doped polyaniline emeraldine salt: conformations in different solvents studied by an ultraviolet/visible/near-infrared spectroscopic method. **Chem. Mater.** v. 7, p. 443-445, 1995.

XIAO, Q.; ZHANG, J.; XIAO, C.; SI, Z.; TAN, X. Solar photocatalytic degradation of methylene blue in carbon-doped TiO₂ nanoparticles suspension. **Solar Energy.** v. 82, p. 706-713, 2008.

YAN, X.; OHNO, T.; NISHIJIMA, K.; ABE, R.; OHTANI, B. Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania. **Chemical Physics Letters.** v. 429, p. 606-610, 2006.

ZARBIN, J. G. A. Química de (nano)materiais. **Química Nova.** v. 30, n.6, p. 1469-1479, 2007.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂. **The J. of Physical Chemistry B.** v. 104, p. 3481–3487, 2000.

ZHANG, H.; ZONG R.; ZHAO, J.; ZHU, Y. Dramatic visible photocatalytic degradation performances due to synergetic effect of TiO₂ with PANI. **Environ. Sci. Technology.** v.42, p. 3803–3807, 2008.

ZIOLLI, L. R.; JARDIM, F. W. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova.** v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.