



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUANA BEATRIZ CORREIA DE OLIVEIRA

**Síntese dos nanocompósitos suportados de TiO_2 com Polianilina para
fotodegradação de corantes**

Recife

2022

LUANA BEATRIZ CORREIA DE OLIVEIRA

**Síntese dos nanocompósitos suportados de TiO₂ com Polianilina para
fotodegradação de corantes**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para obtenção do
título de mestre em Química. Área de
concentração: Físico-Química

Orientador (a): Dra. Giovanna Machado

Coorientador (a): Dr. Maurício Melo Jr.

Recife

2022

Catalogação na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

O48s Oliveira, Luana Beatriz Correia de
 Síntese dos nanocompósitos suportados de TiO_2 com Polianilina para
 fotodegradação de corantes / Luana Beatriz Correia de Oliveira. – 2022.
 94 f.: il., fig., tab.

 Orientadora: Giovanna Machado.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN,
 Química, Recife, 2022.
 Inclui referências.

 1. Físico-Química. 2. Nanotubos. 3. Dióxido de titânio. 4. Fotocatálise. 5.
 Eletropolimerização. I. Machado, Giovanna (orientadora). II. Título.

 541.3 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2022 - 107

LUANA BEATRIZ CORREIA DE OLIVEIRA

SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS SUPORTADOS DE TiO_2 COM POLIANILINA PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES.

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação no
Departamento de Química
Fundamental da Universidade
Federal de Pernambuco, como
requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Química.

Aprovada em: 19/04/2022

BANCA EXAMINADORA

Profa. Giovanna Machado (Orientadora)
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Profa. Carine Emile Menezes Lagrange
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Prof. Marcelo Navarro
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

À minha família, especialmente meus pais, Reginaldo e Letícia, por todo o suporte que me foi oferecido durante toda a minha vida; ao meu padrasto, Ronaldo, e madrastra, Vânia, por todo carinho; aos meus irmãos, Bruno e Breno, por se mostrarem sempre presentes durante essa caminhada; à minha cunhada, Virgínia, pelo apoio, carinho e parceria; às minhas primas, Larissa, Lays e à Pollyanna, por todo o carinho, disponibilidade e acolhimento.

Aos meus amigos, Isla, Vinícius, Thiago, Anastássia, Andressa e Gisela, pelo apoio constante a todas as minhas escolhas, pelo incentivo e por serem companheiros e estarem sempre abertos a me ouvir quando precisei.

À turma do Decisão, por tornar a minha vida mais leve durante esse processo.

Às minhas “flatmates”, Gabriela e Milena, por todo o apoio e carinho. Por sempre se mostrarem dispostas a estarem ao meu lado e por me fazerem ver a vida sob novos olhares mais leves e acolhedores, tornando meus dias melhores.

À minha orientadora, Giovanna Machado, por ter me dado a oportunidade de trabalhar no CETENE, me trazendo a chance de crescer como profissional e como pessoa. Por ser atenciosa e paciente sempre que necessário. Por me inspirar a seguir lutando pelo meu espaço dentro da ciência, como mulher, e a buscar novos caminhos, sejam eles quais forem.

Ao meu co-orientador, Maurício Melo, pela paciência, assistência e disponibilidade, sempre que preciso, além de se fazer presente em diversos momentos, durante esses dois anos de pesquisa.

Ao grupo do Laboratório de Materiais Nanoestruturados; Zilda, Hanna, Plínio e Luís, por todo o apoio no início dessa jornada. À Carine, Márcia e Vanessa, da área de tratamento de efluentes, por se mostrarem como uma rede de apoio, além de me servirem de exemplo pela coragem, força e generosidade. A Cícero e Leonardo pelos momentos de descontração e pelo suporte. À Rhauanne, Thiago, Henrique, Paloma, Brennand, Felipe e Emanuely por serem parceiros e solícitos.

A Denilson, especialmente, pelo suporte profissional e pessoal, servindo de apoio em todos os momentos possíveis. Por ter me ajudado a encarar esse desafio de maneira mais leve e corajosa, apoiando minhas decisões independentemente de quais sejam, ocupando o papel de um grande e virtuoso amigo. Por ser um exemplo de profissional, de inteligência e altruísmo.

A Conceição, Dona Ana e todos os demais terceirizados, pelo carinho e auxílio durante o meu dia a dia no laboratório.

Ao Programa de pós graduação em química pela oportunidade que me foi dada. Aos órgãos de fomento, CNPQ, Capes e Facepe, pela assistência.

RESUMO

O descarte inadequado de efluentes industriais têxteis carregados de corantes tóxicos tem sido ainda uma das principais fontes de contaminação dos corpos hídricos. Assim, desenvolver tecnologias adequadas para a aplicação no tratamento destes efluentes se torna extremamente necessário. Dentre os processos aplicáveis ao tratamento de efluentes, a fotocatalise heterogênea tem se mostrado apta para a descontaminação destes efluentes em razão da eficiência e facilidade operacional. O objetivo deste trabalho foi estudar a síntese de um fotocatalisador constituído por nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2) sensibilizados por um filme polimérico de polianilina ($\text{TiO}_2@\text{Pani}$) para aplicação na fotodegradação de um corante modelo (azul de metileno). A matriz nanotubular contendo nanotubos de TiO_2 foi obtida via anodização de chapas de titânio, as quais foram posteriormente tratadas termicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h em mufla, permitindo a obtenção da fase cristalina anatase. Posteriormente foi realizada a eletropolimerização *in situ* da anilina sob a matriz nanotubular para obtenção do filme de polianilina. Foram avaliados os efeitos do pré-tratamento da matriz na polimerização e da concentração de anilina ($0,01$ à $0,5\text{ mol. L}^{-1}$) no eletrólito durante a síntese. A etapa de pré-tratamento foi indispensável para a síntese da polianilina, visto que a matriz nanotubular atuou como uma camada de óxido estruturado. Em se tratando do efeito da concentração de anilina, em concentrações muito altas (acima de $0,5\text{ mol. L}^{-1}$) não foi possível realizar o controle da espessura do filme polimérico. Entretanto, para concentrações muito baixas ($0,01\text{ mol. L}^{-1}$) o processo não ocorreu devido ao gradiente de cargas existente entre o ácido sulfúrico presente no eletrólito e a anilina. O melhor controle de espessura do filme foi obtido na concentração de $0,025\text{ mol. L}^{-1}$ de anilina. A aplicação de $\text{TiO}_2@\text{Pani}$ promoveu aproximadamente 66% de remoção do corante contra 62% da amostra contendo apenas nanotubos de TiO_2 . Isso indica que a inserção da polianilina no compósito melhorou a atividade fotocatalítica do TiO_2 , o que pode ser explicado pela sinergia entre o TiO_2 e a polianilina no material produzido. Entretanto, o resultado obtido não é estatisticamente significativo. Deste modo, os resultados mostraram que, para que o nanocompósito estudado favoreça a fotodegradação de corantes, é necessária a formação de camadas ultrafinas de polianilina que não interfiram na absorção de luz pela matriz de TiO_2 e na difusão dos portadores de carga foto gerados para a interface sólido/líquido, onde as reações redox ocorrem.

Palavras- Chave: nanotubos; dióxido de titânio; fotocatalise; eletropolimerização.

ABSTRACT

The inappropriate discharge of textile industrial effluents loaded with toxic dyes has been yet one of main sources of contamination of water bodies. So, to develop appropriate technologies for the application in the treatment of these effluents is extremely essential. Among the processes applicable to the effluents treatment, the heterogeneous photocatalysis had shown acceptable for the decontamination of these effluents due to efficiency and ease of operation. The aim of this work was to study the synthesis of one photocatalyst containing dioxide titanium (TiO_2) nanotubes sensibilized with a polymeric film of polyaniline ($\text{TiO}_2@\text{Pani}$) for the application in the photodegradation of one model dye (methylene blue). The nanotubular matrix containing TiO_2 nanotubes was obtained by anodization of titanium plates which were posteriorly annealing at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h at oven, enabling the crystalline phase anatase. After this was performed electrodeposition of the aniline *in situ* under the nanotubular matrix to obtain the polyaniline film. The effects of pre-treatment of the matrix in the polymerization and the aniline concentration (0.01 to 0.5 mol. L^{-1}) in the electrolyte during the synthesis were evaluated. The pretreatment step was imperative for the synthesis of the polyaniline, once the nanotubular matrix acting as an oxide layer structure in the nanotubular shape. For the effect of the aniline concentration, in higher concentrations (above 0.5 mol. L^{-1}) it was not possible to perform the control of polymeric film thickness. However, for lower concentrations (0.01 mol. L^{-1}) the process did not occur due to the charge gradient between the sulfuric acid and aniline in the electrolyte. The better control of the film thickness was obtained in the concentration of 0.025 mol. L^{-1} of aniline. The application of $\text{TiO}_2@\text{Pani}$ promoted approximately 66% of dye removal versus 62 % of the sample containing only TiO_2 nanotubes. This shows that the inclusion of the polyaniline in the composite improved the photocatalytic activity of the TiO_2 , which can be explained by synergy between the TiO_2 and the polyaniline in the material produced. However, the result obtained is not statistically significant. Thus, the results shows, for the studied nanocomposite to favor the photodegradation of dyes, it is necessary to form ultrathin layers of polyaniline that do not interfere with the absorption of light by the TiO_2 matrix and the diffusion of photogenerated charge carriers to the interface. solid/liquid, where redox reactions take place.

Keywords: nanotubes; titanium dioxide; photocatalysis; electropolymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Intervalo de resistividade e condutividade de condutores, semicondutores e isolantes.....	18
Figura 2 -	Representação das bandas de energia dos materiais isolantes, semicondutores e condutores.....	19
Figura 3 -	Dopagem do tipo n (a) usando antimônio e do tipo p (b) usando boro.....	21
Figura 4 -	Representação das estruturas cristalinas do TiO ₂ : rutilo (a), anatase (b) e brookita (c).....	23
Figura 5 -	Fórmula geral da polianilina no formato de base não dopada.....	24
Figura 6 -	Mecanismo de eletropolimerização da anilina.....	26
Figura 7 -	Estrutura molecular do azul de metileno.....	31
Figura 8 -	Modelo para a fotocatalise heterogênea.....	33
Figura 9 -	Esquema ilustrativo da ativação fotônica do TiO ₂ na fotodegradação de contaminante emergente na presença de água e O ₂	34
Figura 10 -	Esquema experimental utilizado na anodização, composto por: (1) ultrassom, (2) reator eletroquímico, (3) fonte de tensão, (4) computador e (5) multímetro.....	38
Figura 11 -	Sistema utilizado na polimerização da anilina composto por: (1) computador, (2) potenciostato e (3) célula eletroquímica.....	40
Figura 12 -	Esquema ilustrativo do sistema utilizado para a adsorção e fotodegradação constituído por: (1) fonte, (2) simulador solar e (3) chiller.....	44
Figura 13 -	Curva de corrente versus tempo que representa a anodização do Ti para a produção dos nanotubos de TiO ₂ . Inset: ampliação da região do gráfico referente aos minutos iniciais do ensaio.....	47
Figura 14 -	Difratograma de raios-X dos nanotubos de TiO ₂ preparados por anodização e tratados termicamente.....	48

Figura 15 -	Espectros Raman (a) e de Infravermelho (b) obtido para o TiO_2	49
Figura 16 -	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra de NT's de TiO_2 (a) e histograma relativo ao diâmetro dos nanotubos obtidos(b).....	50
Figura 17 -	Voltamograma de amostra de nanotubos de TiO_2 sem pré-tratamento usando-a pela primeira vez (a), repetindo a voltametria cíclica para a mesma amostra (b) em uma solução de 0,5 mol.L-1 de H_2SO_4 e 0,1 mol.L-1 de anilina com velocidade de varredura de 25 mV/s. Inset: resultado obtido após a segunda voltametria.....	51
Figura 18 -	Polimerização da anilina nos nanotubos de TiO_2 usando como pré-tratamento a cronopotenciometria (a) e, a voltametria cíclica (b) para a síntese do filme em uma solução de 0,5 mol.L-1 de H_2SO_4 e 0,1 mol.L-1 de anilina com velocidade de varredura de 25 mV/s.....	53
Figura 19 -	Diagrama de preditos versus observados (a), Diagrama de Pareto com a linha tracejada indicando o valor no nível de significância (σ) de 5% (b) e a superfície de resposta da interação entre densidade de corrente e tempo tendo como resposta a fotocorrente gerada (c).....	55
Figura 20 -	Voltamograma (a), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (b), Espectros Raman (c) e de Infravermelho (d) relativos à amostra de TiO_2/Pani usando eletrólito com concentração de 0,5 mol.L-1 de H_2SO_4 e 0,1 mol.L-1 de anilina, com velocidade de varredura de 25 mV/s e 7 ciclos.....	57
Figura 21 -	Voltamogramas usando eletrólito com concentração de 0,01 mol. L-1 de anilina e com 40 ciclos, com (a) e sem (b) a formação da polianilina.....	58
Figura 22 -	Voltamogramas dos nanotubos de TiO_2 em solução contendo anilina em concentração de 0,025 mol. L-1 de anilina e com total de 15 ciclos em triplicata (a, b, c).....	59

Figura 23 -	Voltamogramas indicando o início do processo de polimerização em cada uma das amostras (a, b, c). Inset: resultado obtido no final da polimerização.....	60
Figura 24 -	Voltamogramas usando eletrólito com concentração de 0,025 mol. L ⁻¹ de anilina, com 2 ciclos em duplicata (a, b) e 4 ciclos em duplicata (c,d).....	62
Figura 25 -	Espectro Raman das amostras de TiO ₂ (a) e Imagem Raman em profundidade da amostra de TiO ₂ @4Pani.....	63
Figura 26 -	Gráfico de adsorção (a) e fotodegradação (b) do corante azul de metileno na concentração de 15 mg/L frente às amostras de TiO ₂ , TiO ₂ com Pani em 11 e 15 ciclos (sem contar os ciclos após início da polimerização).....	65
Figura 27 -	Gráfico de adsorção (a) e fotodegradação (b) do corante azul de metileno na concentração de 15 mg/L frente às amostras de TiO ₂ , TiO ₂ só com o pré-tratamento (crono) e com Pani em 2 e 4 ciclos.....	66
Figura 28 -	Mecanismo da reação fotocatalítica do azul de metileno sob luz visível.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Informações acerca dos reagentes usados.....	36
Tabela 2 -	Parâmetros da anodização.....	37
Tabela 3 -	Matriz do planejamento fatorial da cronopotenciometria decodificada.....	41
Tabela 4 -	Matriz do planejamento fatorial da cronopotenciometria codificada.....	41
Tabela 5 -	Parâmetros da deposição do filme polimérico.....	42
Tabela 6 -	Matriz do planejamento experimental fatorial com os resultados da fotocorrente gerada pela amostra.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETENE	Centro de tecnologias estratégicas do nordeste
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
HOMO	Orbital molecular ocupado mais elevado (Highest occupied molecular orbital)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LUMO	Orbital molecular desocupado mais baixo (Lowest unoccupied molecular orbital)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
nt's	Nanotubos
POA	Processos oxidativos avançados
Pani	Polianilina

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
e ⁻	Elétron
E _g	Energia de banda intermediária (Band gap energy)
h ⁺	Buraco ou lacuna eletrônica (hole)
g	Grama
min	Minutos
s	Segundos
mL	Mililitro
mV	Milivolt
nm	Nanômetro
V	Volts
Θ	Teta
λ	Comprimento de onda
eV	Elétron-volt
cm	Centímetro
W	Watts
h	Horas
mA	Miliampere
L	Litro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
2.1	SEMICONDUCTORES.....	18
2.1.1	O semicondutor Dióxido de Titânio (TiO₂)	21
2.1.2	Polianilina.....	24
2.1.2.1	Rotas de síntese.....	25
2.1.3	TiO₂/Polianilina.....	28
2.2	INDÚSTRIA TÊXTIL.....	29
2.3	CORANTES.....	30
2.3.1	Corantes têxteis.....	30
2.3.2	Azul de metileno.....	31
2.4	FOTOCATÁLISE.....	32
3	OBJETIVOS.....	35
3.1	OBJETIVO GERAL.....	35
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	35
4	METODOLOGIA.....	36
4.1	SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO.....	36
4.1.1	Produção dos nanotubos de TiO₂.....	37
4.1.1.1	Limpeza dos eletrodos.....	37
4.1.1.2	Anodização.....	37
4.1.2	Tratamento térmico.....	39
4.1.3	Polimerização.....	39
4.1.3.1	Cronopotenciometria.....	39
4.1.3.2	Voltametria Cíclica.....	42
4.1.4	Caracterização do TiO₂/Pani.....	43
4.2	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	43
5	RESULTADOS.....	46
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO NANOTUBOS DE TIO ₂ PRODUZIDOS.....	46
5.2	POLIMERIZAÇÃO.....	50
5.2.1	Em única etapa.....	50

5.2.2	Em duas etapas.....	52
5.2.3	Otimização do filme sintetizado.....	56
5.3	FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE.....	64
6	CONCLUSÕES.....	69
6.1	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	70
	REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, se observa cada vez mais os efeitos da ação humana no meio ambiente. O aumento da poluição devido ao crescente ritmo de industrialização vem impactando na natureza e na saúde do ser humano. Como consequência, o desenvolvimento de materiais e processos para remediar ou tratar efluentes industriais tem se tornado o foco de várias pesquisas no meio científico. Isso decorre por causa da presença de uma série de contaminantes emergentes nas águas residuais (KHAN *et al.*, 2022; TANJINA HASNAT, 2021).

Os contaminantes emergentes consistem em substâncias de origem natural ou sintética de alta estabilidade e toxicidade, que vêm sendo detectados no meio ambiente em concentrações expressivas, em razão da inópia da legislação. Fármacos, produtos de higiene pessoal, metais pesados e corantes são algumas das substâncias que se configuram como poluentes emergentes (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Dentre esses, os corantes destoam pelo seu caráter recalcitrante, mutagênico e por serem detectados visualmente em concentrações muito pequenas, na faixa de ppm (AL-TOHAMY *et al.*, 2022; COOPER, 1995).

Dentro da Legislação Brasileira, no que tange ao lançamento de efluentes industriais em corpos hídricos, tem-se uma lacuna no que diz respeito ao tratamento de águas residuais contaminadas com corantes. De acordo com a resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 357/2005, o lançamento dos efluentes só deve ser autorizado mediante a comprovação de que as características do mesmo são equivalentes às do corpo hídrico no qual será propelido. Portanto, de acordo com a resolução, o descarte do corante somente pode ser realizado quando o mesmo estiver ausente no efluente. (BRASIL, 2022). Contudo, é válido ressaltar que esse parâmetro acaba por desconsiderar a bioacumulação desse resíduo, de forma que, com o passar dos anos, o acúmulo dessas substâncias colabora na progressão dos danos ambientais, ao passo que atinge tanto a fauna quanto a flora (BERRADI *et al.*, 2019)).

De maneira geral, o crescente uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs) para o tratamento de efluentes contaminados com corantes se mostra eficiente em razão da formação de radicais livres, que são responsáveis pela quebra dos contaminantes, uma vez que são detentores de um elevado poder de oxidação,

levando à deterioração dos poluentes. Tendo como base os POA, a fotocatalise ganha destaque, dado a facilidade de suas condições operacionais e excelentes resultados de eficiência de descontaminação (FUJISHIMA; ZHANG, 2006; SHAH *et al.*, 2020; TANJINA HASNAT, 2021).

Desta forma, para a reação fotocatalítica ocorrer é necessário avaliar o compósito que será usado como catalisador, levando em consideração sua seletividade, estabilidade e eficiência quântica. O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos semicondutores mais usados na fotocatalise e em outras áreas devido a características inerentes ao material (KUBACKA; FERNÁNDEZ-GARCÍA; COLÓN, 2012)). Em virtude de sua eficiência quântica estar limitada, devido à absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta, o TiO_2 é adicionado a uma série de substâncias que potencializam a sua atividade fotocatalítica, formando uma gama de compostos binários e ternários (HE *et al.*, 2021; TEKIN; BIRHAN; KIZILTAS, 2020; WANG; WANG; LIU, 2020). Dentre esses, os compósitos de TiO_2 e polianilina (Pani) chamam atenção devido a sinergia existente dessa união e quanto a sua versatilidade na aplicação.

Jangid e colaboradores relataram o uso do TiO_2 /Pani na fotodegradação de corantes. Nesse trabalho, foram desenvolvidos vários experimentos usando uma gama de corantes como Alaranjado de metila, Rodamina B, Vermelho reativo, Verde malachita e Azul de metileno. A utilização do compósito nanoparticulado de TiO_2 /Pani acarretou numa maior fotodegradação do azul de metileno, cerca de 85% em 300 minutos, quando comparado ao TiO_2 (39%) e Pani (11%) isoladamente. Foi reportado resultado similar para os outros corantes e, devido a isso, o nanocompósito mostrou um grande potencial fotocatalítico na remediação de efluentes contaminados com corantes (JANGID *et al.*, 2021).

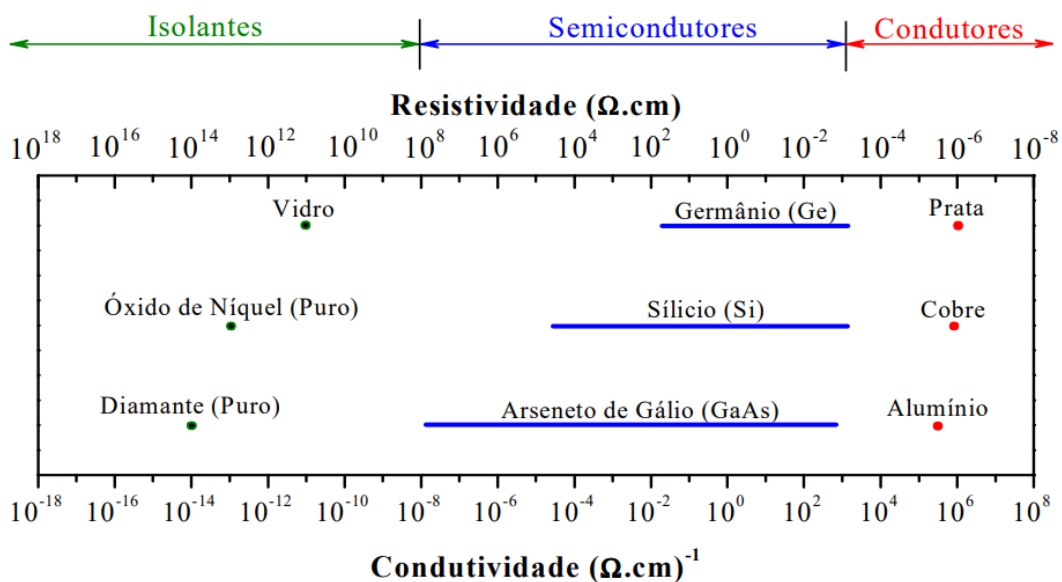
Tendo em visto o supracitado, o objetivo do trabalho foi estudar a síntese de nanocompósitos constituídos por nanotubos de TiO_2 sensibilizados por um filme polimérico de anilina (TiO_2 @Pani) para o tratamento de um corante modelo (Azul de metileno) por meio da fotocatalise heterogênea.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 SEMICONDUTORES

Os materiais sólidos podem ser classificados levando em consideração características físicas e químicas inerentes à ligação molecular presente em sua estrutura. Quando se classifica tendo em vista suas propriedades elétricas, têm-se materiais isolantes, condutores e semicondutores. Nessa perspectiva, a classe de materiais semicondutores pode ser definida por suas características elétricas permearem entre um material isolante e um metal condutor (BOYLESTAD; NASHELSKY, 2013). Na Figura 1, ilustra-se o intervalo de condutividade e resistividade dos materiais. Os semicondutores possuem a resistividade entre 10^{-3} e $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$. Se a resistividade for menor que $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, tem-se um material condutor, enquanto que, se a resistividade for maior que $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, é indicativo de que o material é isolante (GRIFFITHS, 1999).

Figura 1 - Intervalo de resistividade e condutividade de condutores, semicondutores e isolantes.

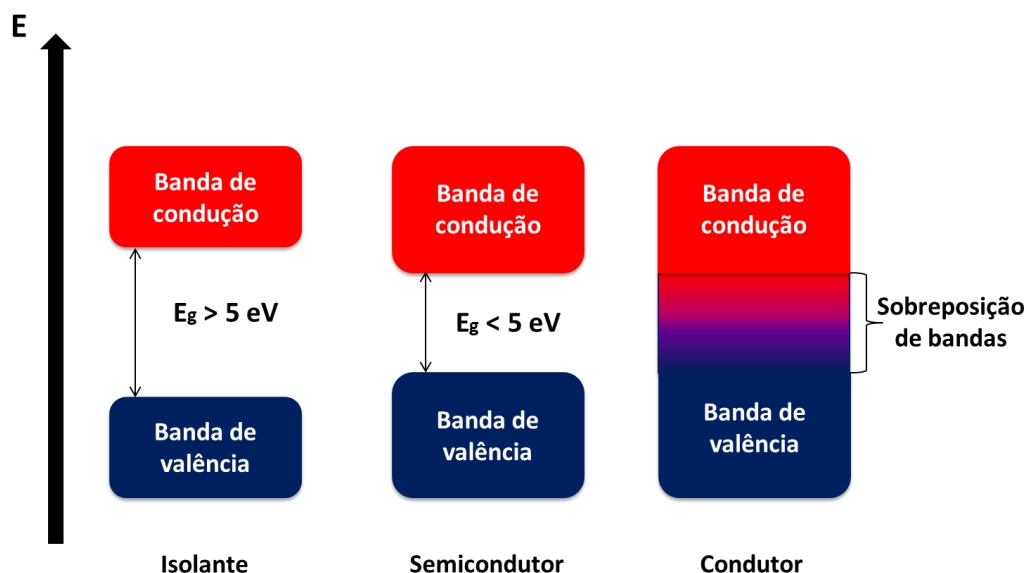


Fonte: (CAMARGO, 2005).

Entretanto, alguns materiais não podem ser considerados como semicondutores apenas levando em conta a sua resistividade. Fatores como a magnitude da energia de banda, temperatura e dopagem impactam na resistividade elétrica e, é de suma importância na aplicação do material saber se este conduz ou

não eletricidade (CALLISTER; RETHWISCH, 2018). Neste sentido, é mais interessante quando se classifica um material, não considerar a resistividade, uma vez que a condutividade elétrica do material está inteiramente ligada à transferência eletrônica que ocorre na banda de condução. Na Figura 2 está ilustrada a representação das bandas de energia de cada material. Pode se definir, considerando as bandas de energia que, materiais isolantes são aqueles que possuem uma grande diferença de energia entre as bandas de valência e de condução (IUPAC, 2022). No geral, a energia de gap de materiais isolantes é maior que 5 eV. Já para materiais condutores, ocorre uma superposição das bandas, o que leva ao preenchimento parcial da banda de condução. Devido a isso, os elétrons se movimentam com mais facilidade o que contribui para a alta condutividade elétrica desses materiais (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Figura 2 - Representação das bandas de energia dos materiais isolantes, semicondutores e condutores.



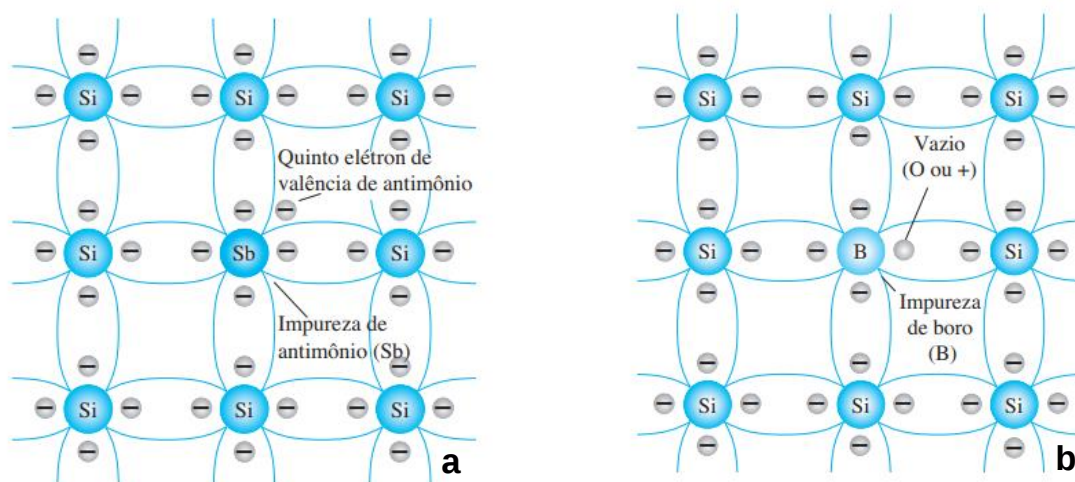
Fonte: A autora (2022).

Já a estrutura de bandas dos semicondutores é similar a dos isolantes, entretanto, a diferença entre eles consiste no valor da energia de gap, que é bem menor para os semicondutores. Como consequência, os elétrons da banda de valência dos semicondutores podem ser transferidos para a banda de condução por meio da agitação térmica, acarretando assim na formação do par elétron-buraco (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Os semicondutores podem ser divididos em intrínsecos ou extrínsecos. Os intrínsecos são aqueles que possuem a estrutura eletrônica característica de um metal puro, na qual a concentração de buracos na banda de valência é a mesma que a de elétrons livres na banda de condução. O silício e germânio são exemplos de semicondutores elementares intrínsecos, entretanto algumas substâncias apresentam o mesmo comportamento intrínseco como arseneto de gálio (GaAs), antimoneto de índio (InSb), sulfeto de cádmio (CdS) e telureto de zinco (ZnTe). Já nos semicondutores extrínsecos são adicionadas impurezas em sua estrutura cristalina, para modificar as propriedades elétricas. A dopagem, ou a introdução de outros elementos na estrutura cristalina, pode ser do tipo n ou do p (YOUNG; FREEDMAN, 2009).

Nas dopagens do tipo n, é introduzido na estrutura cristalina do semiconductor um elemento pentavalente, como o antimônio, por exemplo. Como ilustrado na Figura 3.a, ao inserir um átomo com cinco elétrons na camada de valência, quatro destes irão se ligar covalentemente ao silício. Entretanto, o elétron que sobrou estará ligado fracamente ao átomo de origem, que nesse caso é o antimônio. A presença desses elétrons ligados fracamente ao átomo acarreta na diminuição da resistência elétrica do semiconductor, dado que esses elétrons são considerados livres. Nesse tipo de dopagem, o elemento inserido no semiconductor é visto como doador, já que cada átomo deste possui um elétron livre. Já nas dopagens do tipo p, é inserido na estrutura cristalina um elemento trivalente, como o boro ilustrado na Figura 3.b. Assim como ocorre na dopagem do tipo n, os elétrons do boro se ligam covalentemente ao silício, porém falta um elétron para completar as ligações covalentes na rede cristalina e, é devido a essa lacuna eletrônica, a esse buraco na estrutura do semiconductor que ocorre o aumento na condutividade elétrica. Os elementos trivalentes usados na dopagem são vistos como receptores já que, por causa da ligação covalente incompleta, o átomo pode receber o elétron de um átomo vizinho (BOYLESTAD; NASHELSKY, 2013). Com isso, entende-se que a dopagem do semiconductor por meio da adição de impurezas, acarreta numa diminuição da resistência elétrica. Se a dopagem for do tipo n, a corrente elétrica é gerada, predominantemente, pelo movimento dos elétrons ligados fracamente ao núcleo. Já na dopagem do tipo p, a movimentação das lacunas eletrônicas é a principal responsável pela corrente elétrica produzida (YOUNG; FREEDMAN, 2009).

Figura 3 - Dopagem do tipo n (a) usando antimônio e do tipo p (b) usando boro.



Fonte : (BOYLESTAD; NASHELSKY, 2013).

Como supracitado, a mobilidade de cargas é o que governa a corrente elétrica em um semiconductor extrínseco, entretanto fatores como a dopagem e a temperatura impactam na transferência eletrônica. Dentre estes, destaca-se o último devido ao fenômeno da região de temperatura extrínseca, onde em uma faixa de temperaturas intermediárias, a concentração de elétrons é aproximadamente igual ao teor de dopante e, isso ocorre em virtude da ionização de praticamente todos os átomos deste. Como a movimentação de elétrons e lacunas é responsável pela corrente elétrica no semiconductor extrínseco, as contribuições intrínsecas, nesse caso, são insignificantes. É interessante salientar que, para baixas temperaturas o semiconductor extrínseco se comporta como isolante visto que, os elétrons da banda de valência não possuem energia suficiente para serem transferidos para banda de condução. Porém, em altas temperaturas o semiconductor se torna intrínseco devido as contribuições inerentes ao material excederem as contribuições do dopante inserido (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

2.1.1 O semiconductor Dióxido de Titânio (TiO_2)

Dentro dos semicondutores mais estudados, o dióxido de titânio (TiO_2) é utilizado devido as suas características físicas e químicas como baixa toxicidade, estabilidade, resistência mecânica e atividade fotocatalítica (ZAINUDIN; ABDULLAH; MOHAMED, 2010) . Por causa desta série de características que são inerentes a

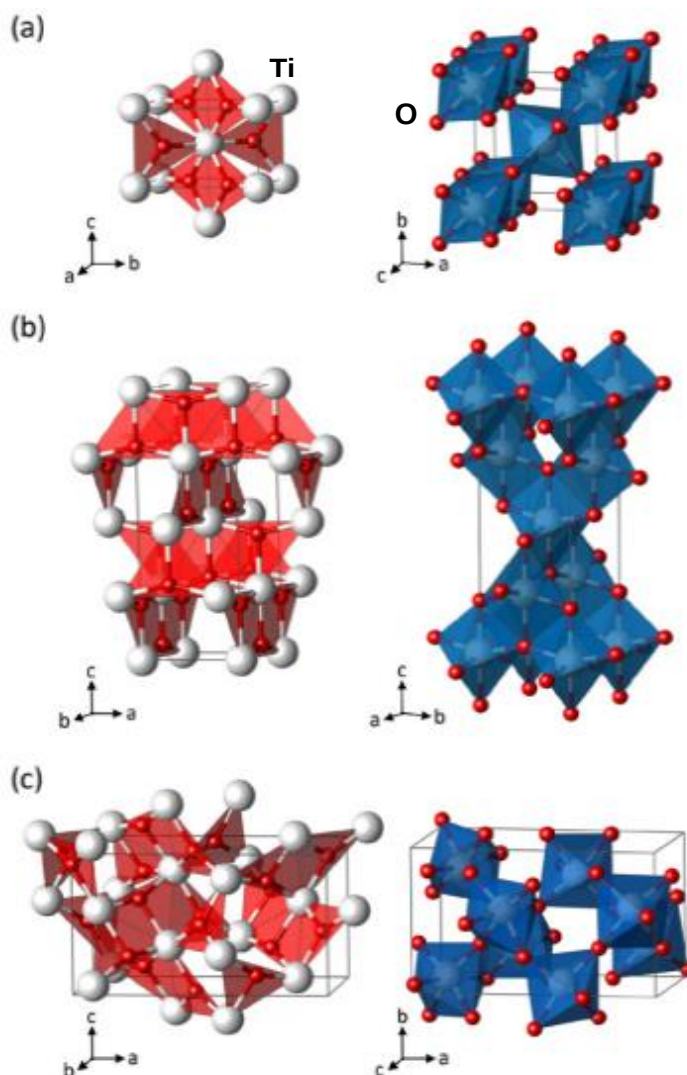
esse semicondutor, o TiO_2 possui uma versatilidade quanto a aplicação, sendo usado na fotocatalise de contaminantes orgânicos, células solares, revestimento em aplicações biomédicas, produção fotocatalítica de hidrogênio e sensores químicos (ANANDHA PRIYA; SIVAKUMAR; VENKATESWARI, 2022; BENCHERIF *et al.*, 2022; GE *et al.*, 2019; LALLIANSANGA *et al.*, 2022; SHINDE *et al.*, 2022)

Atualmente, o TiO_2 é bastante utilizado na indústria de tintas (FELTRIN *et al.*, 2013), entretanto, desde que Fujishima e Honda apresentaram pela primeira vez a fotocatalise da água usando-o como fotoeletrodo (FUJISHIMA; HONDA, 1972), isso levou a uma grande revolução na comunidade científica, acarretando num aumento no número de pesquisas voltadas a fotocatalise com materiais baseados em TiO_2 (OLIVEIRA, 2018).

Dependendo da estrutura cristalina, o TiO_2 pode apresentar diferenças nas propriedades catalíticas e na estabilidade. Ademais, como ilustrado na Figura 4 têm-se as estruturas cristalinas do TiO_2 : anatase, rutilo e brookita (MIYOSHI; NISHIOKA; MAEDA, 2018; YIN *et al.*, 2018). Dentre as três, a última é a única que possui a estrutura ortorrômbica e, devido a maior dificuldade na estabilização energética da estrutura, é mais difícil de ser obter experimentalmente (KANDIEL *et al.*, 2010). De modo geral, a brookita pode ser produzida pelo método hidrotermal, entretanto, é difícil sintetizá-la isoladamente, em consequência de sua metaestabilidade termodinâmica (DI PAOLA; BELLARDITA; PALMISANO, 2013).

Já as fases cristalinas anatase e rutilo são tetragonais, sendo a última a mais estável termodinamicamente. Para a síntese do rutilo, basta submeter as fases metaestáveis ao aquecimento em altas temperaturas, o que acarreta a formação deste (YAMAKATA; VEQUIZO, 2019). Apesar de a fase rutilo ser mais estável quando comparada às outras fases do TiO_2 , a fase anatase é a mais utilizada por possuir melhor posicionamento de banda e ser mais eficiente em processos catalíticos (ALLEN *et al.*, 2018). O TiO_2 anatase possui energia de banda igual a 3,2 eV, o que o permite absorver luz apenas na região ultravioleta, que representa cerca de 5% do espectro solar (AL-MAMUN *et al.*, 2019). Por consequência, com o propósito de melhorar o seu desempenho fotocatalítico, tem havido uma crescente produção de heterojunções com o dióxido de titânio.

Figura 4 - Representação das estruturas cristalinas do TiO_2 : rutilo (a), anatase (b) e brookita (c).



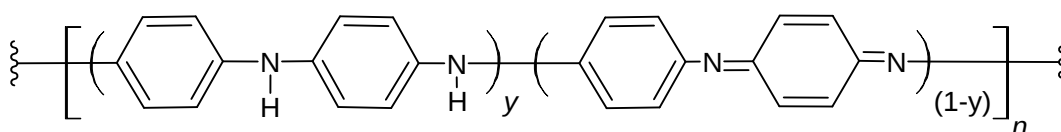
Fonte: Adaptado de Landmann; Rauls; Schmidt (2012).

Além disso, o TiO_2 vem ganhando espaço na área da nanotecnologia, pelo fato de apresentar uma melhora significativa em suas propriedades óticas, mecânicas e elétricas quando o tamanho da partícula é reduzido para a escala nanométrica (MADHUSUDAN REDDY; MANORAMA; RAMACHANDRA REDDY, 2003). Nessa escala, o TiO_2 pode ser produzido em tubos, flores, clusters e outros formatos (AGUILERA-GRANJA *et al.*, 2021; HUANG, Du *et al.*, 2022; VELÁSQUEZ *et al.*, 2021)

2.1.2 Polianilina

A polianilina (ou Pani) é um polímero intrinsecamente condutor que possui um processo de síntese de baixa complexidade e baixo custo de produção (FEAST *et al.*, 1996). O primeiro relato que se tem da Pani na literatura é de 1862, quando H.Letheby reportou a produção de uma “substância azul” durante a eletrólise do sulfato de anilina (LETHEBY, 1862). Desde 1980, quando foi comprovado o seu caráter condutor (HUANG, Wu-Song; HUMPHREY; MACDIARMID, 1986), foram feitos grandes avanços no estudo desse material e, este vem sendo amplamente empregado em diversas áreas da tecnologia como em sensores, fotocatalise heterogênea, supercapacitores e revestimentos anticorrosivos (GU *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2022; MERANGMENLA *et al.*, 2022; SONG *et al.*, 2021). Este polímero pode se caracteriza pela proporção de unidades benzenoides e quinoides em sua estrutura, como pode ser visto na figura 5. O valor de y pode variar entre 0 e 1 acarretando na formação de estados de oxidação, sendo os mais estáveis a leucoesmeraldina ($y=1$), a esmeraldina ($y=0,5$) e a pernigranilina ($y=0$) (MACDIARMID *et al.*, 1985)(GENIÈS *et al.*, 1990).

Figura 5 - Fórmula geral da polianilina no formato de base não dopada



Fonte: A autora (2022).

A polianilina, distinta de outros polímeros aromáticos, só será condutora quando ocorre a protonação dos estados oxidados. O processo de dopagem em polímeros conjugados consiste em sua redução ou oxidação parcial (GENIÈS *et al.*, 1990). Os dopantes usados nesse processo podem ser classificados de acordo com o sua natureza química, o mecanismo de dopagem e o tipo de transferência eletrônica. Semelhante à dopagem de semicondutores inorgânicos, na dopagem de polímeros podem ser adicionados dopantes levando em consideração o tipo de transferência eletrônica que ele incorporará à molécula. Nos semicondutores inorgânicos, a adição de dopantes do tipo p ou n acarreta, respectivamente, na inserção de buracos na banda de valência e na adição de elétrons na banda de

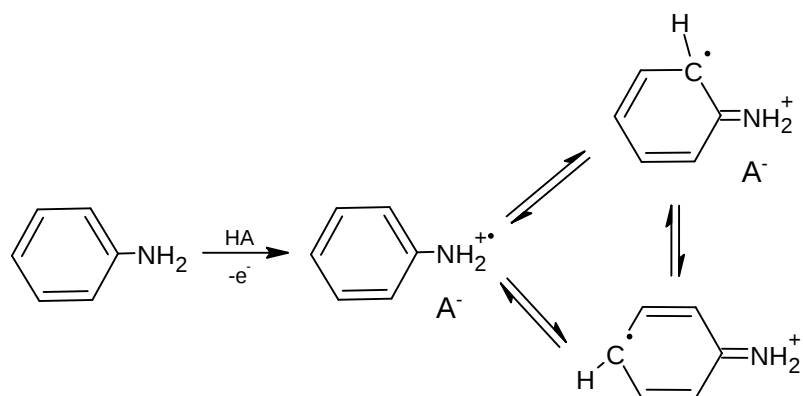
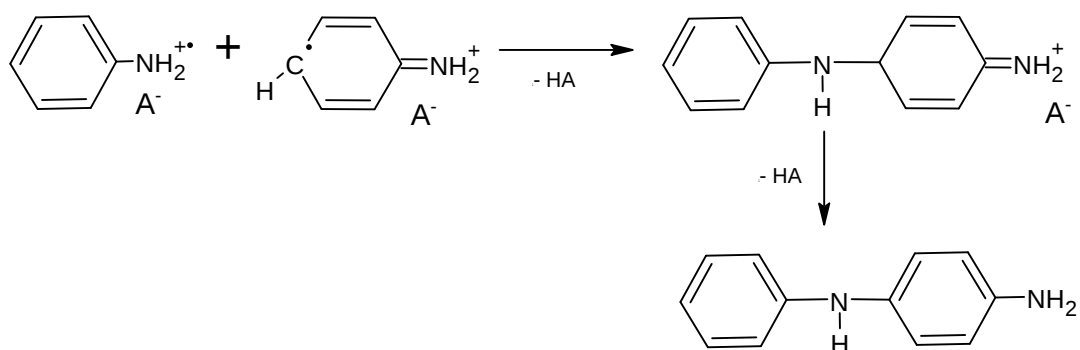
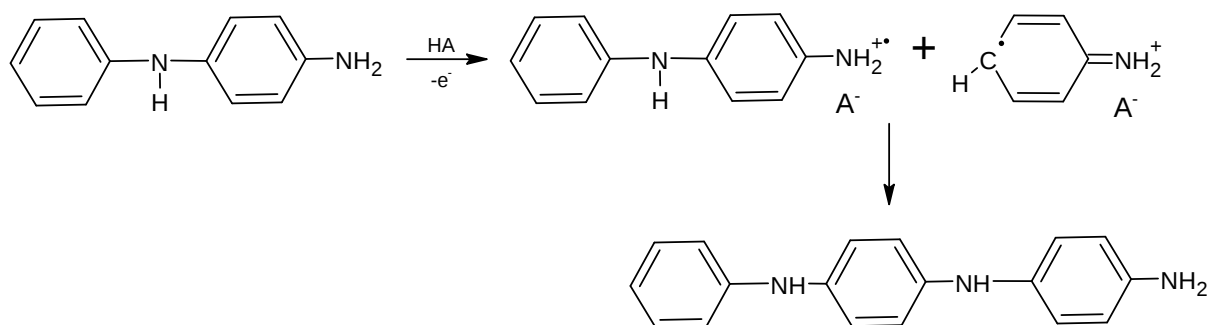
condução. Já nos polímeros conjugados, o dopante do tipo-p se caracteriza como um agente oxidante, removendo elétrons do HOMO (*highest occupied molecular orbital*). Enquanto que, o dopante tipo-n se comporta como agente redutor, doando elétrons para o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) (KAR, 2013).

Como o processo de dopagem de polímeros conjugados se resume, basicamente, na mudança do estado redox destes, a adição de espécies dopantes acarreta na incorporação de defeitos locais na matriz polimérica, que leva a formação de sólitons, pólarons e bipólarons. Pelo fato da polianilina possuir um estado fundamental não degenerado, a dopagem desta em meio ácido leva, exclusivamente, a formação dos pólarons e bipólarons (BREDAS; STREET, 1985). A presença de pólarons na matriz polimérica confere à polianilina um “comportamento metálico”. O fato de a polianilina dopada possuir a capacidade de conduzir corrente elétrica se deve a dissociação espontânea de um bipolaron isolado em um par de pólarons que, após se separarem, formam uma rede polarônica. A presença dessa rede acarreta na formação de uma banda de valência semipreenchida, o que justifica o fato da esmeraldina protonada ser o único dos estados de oxidação da polianilina a ser condutor (PADILLA, 2011).

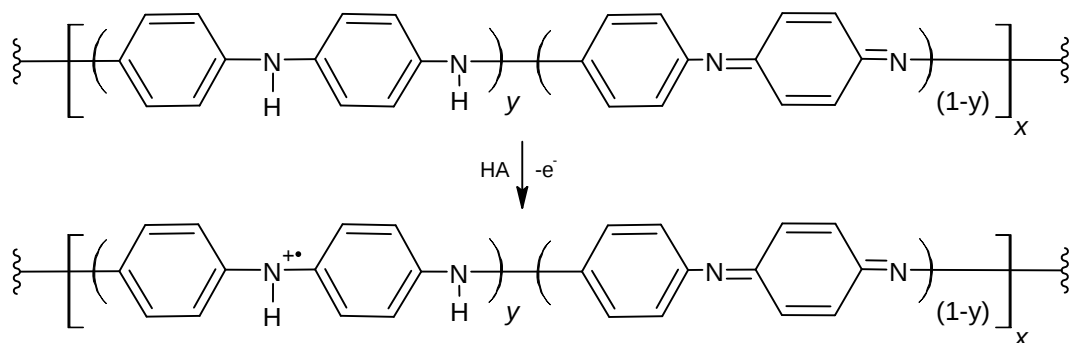
2.1.2.1 Rotas de síntese

As rotas mais comuns de síntese da polianilina são a química e a eletroquímica. Entretanto, o mecanismo de formação do polímero consiste basicamente no mesmo, isso porque a síntese da polianilina pode ser resumida a duas etapas sendo a primeira a oxidação da anilina e a segunda a formação dos dímeros. O início do processo de polimerização se dá com a remoção de um dos elétrons isolados do nitrogênio da anilina, formando assim um cátion-radical, que é estabilizado pela ressonância, como ilustrado na Figura 6. A segunda etapa consiste na reação entre os cátions-radicais, levando à geração de espécies diméricas. Essas espécies acabam, posteriormente, fazendo acoplamentos sucessivos com o monômero de anilina promovendo assim, o crescimento da cadeia polimérica (SAPURINA; SHISHOV, 2012).

Figura 6 - Mecanismo de eletropolimerização da anilina

1) Oxidação da anilina para o cátion-radical e suas estruturas de ressonância**2) Formação do dímero pelo acoplamento de radicais****3) Formação do polímero**

4) Oxidação e dopagem da polianilina



Fonte: A autora (2022).

Na rota química, é de suma importância o uso de um agente oxidante, sendo este, de certa forma, o iniciador da polimerização. No geral, o persulfato de amônio é o agente oxidante mais comum, entretanto a formação da polianilina pode ser conduzida por uma variedade de substâncias que sejam capazes de oxidar e formar o cátion-radical. A escolha do agente oxidante impacta diretamente no estado de oxidação da polianilina formada. Segundo Sapurina e colaboradores, a anilina pode ser oxidada por agentes oxidantes fracos, no entanto, o uso destes não acarreta, obrigatoriamente, na formação da fase condutora da polianilina, que é a esmeraldina (SAPURINA; SHISHOV, 2012). Já na rota eletroquímica ocorre o processo de oxidação anódica da anilina sobre a superfície de um eletrodo, podendo este ser um metal inerte ou um vidro com a superfície condutora. A corrente e/ou o potencial aplicado são parâmetros importantíssimos nessa rota, pois se tem a partir deles o controle da síntese da polianilina. Esses parâmetros podem impactar tanto no crescimento quanto no estado de oxidação da polianilina obtida (CAGLAR *et al.*, 2008).

Apesar de a rota química ter como vantagem a produção de um polímero de alta massa molar, seu uso acarreta no encarecimento da síntese, por conta da necessidade de purificação da polianilina obtida. Já na rota eletroquímica, apesar de ser obtida uma polianilina de baixa massa molar, tem-se um polímero mais puro, visto que nessa via não há necessidade de usar produtos químicos adicionais. E, justamente por isso, tem-se uma rota mais ambientalmente amigável, já que ocorre uma diminuição na geração de rejeitos. (BHANDARI, 2018; CHAUHAN; MOZAFARI, 2019).

2.1.3 TiO₂/Polianilina

Nos últimos anos, é evidente a crescente preocupação com a influência antrópica no meio ambiente. Com isso, vem sendo pesquisados meios de diminuir o impacto ambiental com o uso de materiais ambientalmente amigáveis, eficientes e estáveis. Compósitos a base de polímeros condutores e substâncias inorgânicas têm atraído a atenção devido à sinergia existente entre essas substâncias na escala manométrica, que acarreta na melhora das propriedades óticas, mecânicas e elétricas (RAN; TAN, 2018). O compósito de polianilina e TiO₂ é um desses, visto que, essa combinação cria uma sinergia que possibilita o surgimento de características que não se faziam presentes nos componentes, quando avaliados separadamente (VISAKH, 2018).

Geralmente, para a síntese do TiO₂/Pani ocorre com a incorporação das nanopartículas de TiO₂ em uma matriz de PANI, durante ou após o processo de polimerização (HUNG; WEN; WEI, 2010). O pesquisador Monfared e colaboradores, estudaram a incorporação da anilina a uma dispersão de TiO₂ em surfactante a qual, posteriormente, foi adicionada o agente oxidante persulfato de amônio, que é o precursor da polimerização da anilina (MONFARED; JAMSHIDI, 2019). Já Neubert e colaboradores desenvolveram uma blenda de óxido de polietileno e ácido canforsulfônico dopado com polianilina onde, as partículas de TiO₂ foram eletropulverizadas sobre a superfície da fibra já produzida (NEUBERT *et al.*, 2011).

A versatilidade quanto à aplicação do TiO₂ e da polianilina, separadamente, se reflete no compósito formado por estes. Guo e colaboradores desenvolveram um compósito de TiO₂/Pani usado na fotodegradação de efluentes contaminados com corantes têxteis. Foi comprovado que, a união dos dois materiais gera uma sinergia que potencializa a atividade fotocatalítica que esses teriam isoladamente, acarretando numa maior eficiência na degradação dos contaminantes, cerca de 95% frente a aproximadamente 70% e 1% do TiO₂ e Pani respectivamente (GUO *et al.*, 2014). Já em Roy e colaboradores, a adição de uma camada de TiO₂/Pani em uma célula solar sensibilizada por corante levou a uma aumento na eficiência de conversão fotoelétrica, quando comparado ao TiO₂ puro (ROY *et al.*, 2019).

A aplicação desse compósito não se aplica apenas aos exemplos mencionados, várias publicações vêm reportando uma gama de aplicações para o

TiO₂/Pani nas áreas de desinfecção de água , produção de tecidos inteligentes, produção de hidrogênio, sensores químicos, produção de pseudo tintas e remoção de metais pesados (MA *et al.*, 2020; MONFARED; JAMSHIDI, 2019; SANITO *et al.*, 2021; SEIF; NIKFARJAM; HAJGHASSEM, 2019; YU *et al.*, 2019)

2.2 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor industrial têxtil iniciou-se logo após a Revolução Industrial na Inglaterra, no século XVIII. Os processos de produção de roupas eram puramente manuais até que, com a criação das máquinas de fiar, de costura e dos teares isso mudou e revolucionou esse setor. Com a evolução tecnológica ocorrida em meados do século XVIII, ocorreu um aumento exponencial das exportações de algodão, primeiramente na Inglaterra e, posteriormente, na Europa (LANGLEY, 1994; HASANBEIGI; PRICE, 2012)

O surgimento da indústria têxtil no Brasil ocorre no período colonial, onde o cultivo do algodão era exclusivamente voltado para a exportação. Só que com a chegada da família real portuguesa, esse e vários outros setores industriais começaram a crescer e, com o fim do século XIX, a indústria têxtil realmente começou a se desenvolver devido aos diversos avanços tecnológicos e a importação e introdução de maquinários no processo industrial (FUJITA; JORENTE, 2004).

Já em Pernambuco, as primeiras fábricas surgiram no início do século XIX, sendo a primeira de fiação e tecidos fundada por Gervásio Pires. A origem do polo têxtil do agreste pernambucano tem suas origens vinculadas às fábricas de Recife, sendo os retalhos vindos das indústrias da capital, a matéria prima utilizada nas fábricas do interior (SANTOS, 2006). Devido a isso, o produto produzido era considerado de baixa qualidade e vendido nas sulancas. Entretanto, com o passar dos anos e, com o investimento em infraestrutura e material, a qualidade das roupas produzidas aumentou, atraindo a atenção dos consumidores (BURNETT, 2014).

Esse setor movimentou no Brasil cerca de 161 bilhões de reais em 2020, além de ser o segundo maior empregador da indústria de transformação brasileira e ser responsável por cerca de 1/5 da produção de malha e denim do mundo (ABIT, 2022). Em Pernambuco, a indústria têxtil movimenta cerca de 5,6 bilhões de reais, tem em torno de 26 municípios que se dedicam a produção e mais de 350 mil trabalhadores em atividades ligadas à cadeia (FOLHA DE PERNAMBUCO, 2022).

O setor têxtil é um dos maiores geradores de efluentes líquidos, visto que se necessita de, em média, 80 litros de água para produção de um quilo de tecido e, além disso, o efluente gerado normalmente apresenta resquícios de corantes oriundos da etapa de tinturamento (XAVIER FERREIRA *et al.*, 2019). Se as águas residuais contaminadas com corantes não forem tratadas corretamente, quando descartadas no corpo hídrico, impactam em toda biota da região afetada, devido ao potencial carcinogênico e mutanogênico dessas substâncias. Ademais, os seres humanos podem ser afetados tanto por causa da ingestão de águas contaminadas quanto por meio da teia alimentar, consumindo alimentos contaminados (GARG; CHOPRA, 2022; SHARMA; SHARMA; SONI, 2021).

2.3 CORANTES

2.3.1 Corantes têxteis

Os corantes são definidos como substâncias totalmente ou parcialmente solúveis em determinado meio, que possuem a capacidade de colorir uma infinidade de materiais, visto que absorvem nos comprimentos de onda da faixa de luz visível (entre 400 e 700 nm) (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020). A absorção nessa região é devido a deslocalização de elétrons por meio de sistemas conjugados de ligações simples e duplas de moléculas insaturadas presentes em sua estrutura química. Essas moléculas insaturadas responsáveis pela coloração dos corantes são conhecidas como cromóforos. Além dos cromóforos, estão presentes na estrutura química dos corantes os grupos auxócromos, sendo estes responsáveis pela fixação, intensificação e diversificação das cores (MENDES; DILARRI; PELEGRINI, 2015).

Devido a essa capacidade de colorir inerente a molécula, os corantes são extensivamente utilizados numa gama de setores industriais, sendo o têxtil, um dos principais consumidores (PRIYADARSHI; EZATI; RHIM, 2021). Como consequência da enorme demanda deste setor industrial, houve um aumento exponencial na produção de corantes sintéticos (ROUTOULA; PATWARDHAN, 2020), tanto que, de acordo com *Society of Dyers and Colourists* (Sociedade de tintureiros e coloristas), existem cerca de 13000 corantes sintéticos quimicamente diferentes elencados no índice internacional de cor (COLOUR Index, 2022).

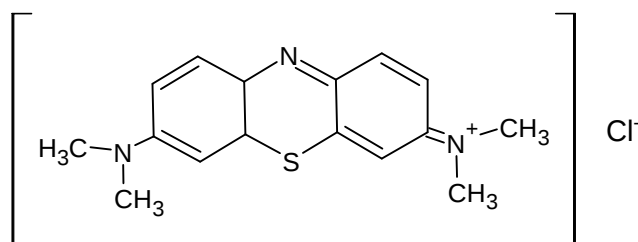
Os corantes podem ser classificados a partir do tipo de fibras têxteis ao qual será aplicado ou de acordo com sua estrutura química. Quando se classifica considerando o tipo de fibra, avalia-se esse aspecto devido à fixação do corante à fibra estar diretamente relacionada com a interação físico-química existente entre eles. Por sua vez, quando se classifica quanto à estrutura química, agrupa-se levando em consideração o grupo cromóforo uma vez que, pelo fato de possuírem os mesmo grupos, os corantes apresentam características similares. (BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020);

A presença desses grupamentos, juntamente com os auxócromos, confere aos corantes uma alta estabilidade, por conta da força das ligações químicas existentes entre os grupos. Entretanto, justamente por causa de sua estrutura química complexa que garante sua estabilidade, tem-se corantes difíceis de degradar. E, com aumento da síntese de corantes sintéticos, tem-se aprimorado o grau de estabilidade química, produzindo assim corantes cada vez mais recalcitrantes. Diante disso, vêm sendo feitas pesquisas com o propósito de encontrar meios de degradar os corantes, diminuindo assim, o impacto ambiental (CHAIRUNGSRU *et al.*, 2022; DIN *et al.*, 2021; GRČIĆ *et al.*, 2014).

2.3.2 Azul de metileno

O azul de metileno ou cloreto de 3,7-bis-dimetilaminofenotiazin-5-a, como é nomeado pela IUPAC, é um corante catiônico bastante utilizado no tingimento de tecidos e papel, além de ser aplicado em laboratório como indicador redox, na análise quantitativa de sulfetos e na detecção de detergente aniônicos (ISENMANN, 2014). Apresenta fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$, possui massa molecular de 319,85 g/mol e sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 7.

Figura 7 - Estrutura molecular do azul de metileno



Fonte: A autora (2022).

A exposição aguda ao azul de metileno pode causar uma série de efeitos adversos à saúde humana como dificuldade pra respirar, vômito, diarreia e gastrite, além de ser carcinogênico e causar sérios danos ao sistema nervoso (DAS; VELUSAMY, 2014; DIN *et al.*, 2021). O azul de metileno também causa danos para fauna e flora aquática da região afetada, visto que, a presença de corante no corpo hídrico impossibilita a passagem de luz, levando a diminuição da atividade fotossintética. Com isso, a disponibilidade de oxigênio dissolvido no meio diminui provocando um aumento da mortalidade da biota (ROUTOULA; PATWARDHAN, 2020).

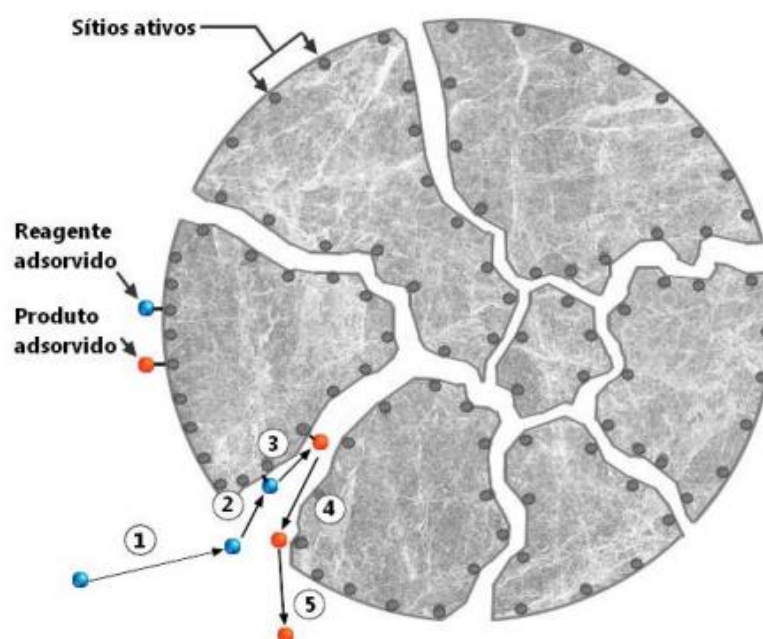
2.4 FOTOCATÁLISE

No tratamento de efluentes quando o contaminante presente no meio é recalcitrante, são utilizados tratamentos mais minuciosos, envolvendo processos muito específicos para atingir o objetivo pretendido, que é a reciclagem da água. Desse modo, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se apresentam como alternativas para degradação de poluentes emergentes, por serem considerados limpos quando comparados a outros tratamentos. Isso ocorre devido ao fato de que o objetivo final do POA é a mineralização do contaminante, ou seja, a transformação deste em sais inorgânicos, dióxido de carbono e água, por meio do ataque de radicais hidroxila e oxigênio singleto produzidos (AMETA, S. C., 2018).

Como consequência do baixo custo, da facilidade operacional e de, na maioria das vezes, não haver geração de lodo, a fotocatálise destoa frente a outros POA. Nessa perspectiva, esse método consiste em reações químicas termodinamicamente desfavoráveis, pelo fato da energia livre de Gibbs (ΔG) ser maior que zero o que faz com que as reações sejam induzidas devido à absorção de fótons pelo catalisador (GAYA, 2014). Esse processo pode ser homogêneo ou heterogêneo, ao passo que essa classificação depende diretamente da fase do catalisador e do meio reacional. Se ambos estiverem na mesma fase, a fotocatálise é homogênea, já se tratando de fases diferentes, a fotocatálise é heterogênea. Esta destaca-se devido a possibilidade de reutilização do fotocatalisador sintetizado (AMETA *et al.*, 2018).

Para a fotocatalise heterogênea, o mecanismo reacional pode ser dividido em etapas, como está ilustrado na Figura 8. Inicialmente, ocorre a transferência dos reagentes para a superfície do fotocatalisador (1). Em seguida, o reagente é adsorvido (2) e ocorre a reação (3). Nesta etapa acontece a ativação fotônica da superfície do fotocatalisador, o que leva a formação dos produtos. Após a reação, ocorre a dessorção dos produtos (4) para, posteriormente, serem eliminados da interface do fotocatalisador para o meio reacional (5).

Figura 8 - Modelo para a fotocatalise heterogênea

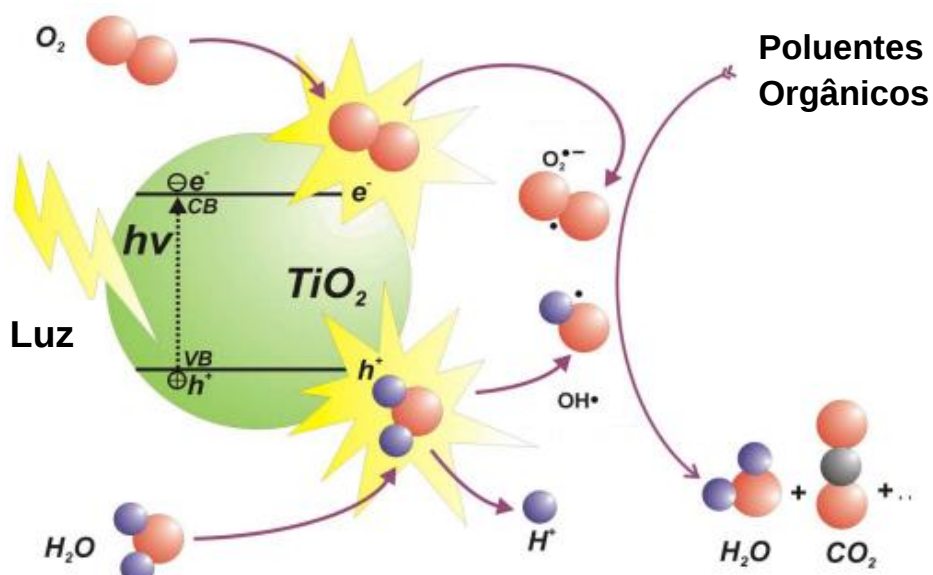


Fonte: (MORAES, 2019).

Dentre as etapas reacionais, a de ativação fotocatalítica é a mais importante, visto que nesta ocorre a reação química. A Figura 9 ilustra a fotoativação do TiO_2 na degradação de um contaminante orgânico. A absorção de fótons pelo semicondutor acarreta na promoção do elétron excitado para a banda de condução, o que leva ao surgimento de um buraco, uma lacuna eletrônica na banda de valência. O par elétron-buraco produzido pode se recombinar, dissipando a energia recebida em calor ou, pode provocar a formação de sítios ativos devido à reação com espécies químicas adsorvidas na superfície do semicondutor. Ademais, pode ocorrer a geração de radicais devido à oxidação e redução de moléculas presentes no meio reacional, como água e O_2 . Os radicais hidroxila, oxigênio singlete e peróxido são

responsáveis pela degradação dos contaminantes, gerando intermediários e, se houver a mineralização do poluentes, formando água, CO_2 e sais inorgânicos (GAYA, 2014; ZHANG *et al.*, 2018).

Figura 9 - Esquema ilustrativo da ativação fotônica do TiO_2 na fotodegradação de contaminante emergente na presença de água e O_2 .



Fonte: Adaptado de Ibhadon; Fitzpatrick (2013).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a produção de fotocatalisadores à base de heterojunções entre TiO_2 e polianilina para ser aplicado na degradação fotocatalítica de um corante modelo (Azul de metileno).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese dos nanotubos de TiO_2 por via eletroquímica a partir de folhas de titânio;
- Polimerização da anilina através da voltametria cíclica;
- Otimização da etapa de deposição do filme polimérico sobre a matriz nanotubular;
- Caracterização e análise do nanocompósito sintetizado através de técnicas microscópicas e espectroscópicas como RAMAN, FTIR, DRX, MEV;
- Avaliação da atividade fotocatalítica do material através da fotodegradação do corante azul de metileno.

4 METODOLOGIA

Nesta seção estão descritos a metodologia, os materiais e os equipamentos empregados para o desenvolvimento deste trabalho. Na Tabela 1, estão apresentadas a lista e características principais dos reagentes utilizados nas etapas experimentais, como pureza e procedência. Todas as técnicas e procedimentos abordados nesse tópico foram desenvolvidos no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

Tabela 1 - Informações acerca dos reagentes usados

Reagente	Pureza (%)	Procedência	Informações adicionais
Titânio	99,98	-	ASTM F67 grau #2 com 0,1mm de espessura
Monoetilenoglicol (C₂H₆O₂)	99,9	Neon	-
Fluoreto de amônio (NH₄F)	98	Vetec	-
Anilina (C₆H₅NH₂)	99,5	Sigma Aldrich	-
Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)	95	Sigma Aldrich	-

Fonte: A autora (2022).

4.1 SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO

O processo de produção do nanocompósito formado por nanotubos de TiO₂ (nt's TiO₂) e polianilina (Pani) consistiu na: produção dos nanotubos de TiO₂ via oxidação anódica, tratamento térmico destes e, por fim, a deposição do filme de polianilina. Essas etapas estão descritas a seguir.

4.1.1 Produção dos nanotubos de TiO_2

4.1.1.1 Limpeza dos eletrodos

Uma folha de titânio foi cortada nas mesmas dimensões do eletrodo de cobre, sendo 1,9 cm x 11 cm. As placas cortadas foram lavadas com acetona, em banho ultrassônico durante 10 min, com o propósito de retirar qualquer resquício de gordura e, em seguida, com água destilada. Esse processo foi repetido mais duas vezes, entretanto, ao invés da acetona, foi colocado, respectivamente, Extran MA alcalino 10% em um volume e água destilada. Posteriormente, as placas já lavadas foram secas com o auxílio de um secador de ar quente, para que, em seguida, fossem utilizadas na anodização. O eletrodo de cobre, assim como a placa de titânio, necessita passar por um processo de limpeza. O eletrodo foi polido usando lã de aço para remover a camada de óxido depositada. Logo depois, a placa foi lavada com água destilada e seca, para assim ser utilizada.

4.1.1.2 Anodização

Para crescimento da matriz nanotubular de TiO_2 foi utilizada folha de titânio, fluoreto de amônio, monoetilenoglicol e água deionizada. O eletrólito usado na anodização consiste em uma solução contendo 1,512 g de fluoreto de amônio solubilizado em 20 mL de água deionizada, adicionando-se a esta 180 mL de monoetilenoglicol. O eletrólito produzido foi mantido em agitação magnética constante durante 30 min. Os parâmetros de corrente e tensão empregados nas anodizações estão dispostos na Tabela 2 (VELÁSQUEZ *et al.*, 2021).

Tabela 2 - Parâmetros da anodização

Parâmetro	Valor
Potencial	30 V
Corrente	2 A
Tempo de subida	5 s
Tempo de descida	2 s
Tempo de anodização	30 min

Fonte: A autora (2022).

O sistema usado para a anodização (Figura 10) consiste em multímetro (Minipa ET-2076A), ultrassom (ECOSONICS, modelo Q3.0/40A), fonte de tensão (AC Power Source Supplier), reator eletroquímico e software (TCXX), o qual é responsável tanto pelo armazenamento dos dados quanto pelo controle da tensão aplicada no sistema. Todo o processo de anodização ocorre em banho ultrassônico durante 30 min. Após a anodização, a folha com os nanotubos suportados foi lavada com água destilada para retirar o excesso de eletrólito presente na superfície. Em seguida, foram lavadas com acetona, em banho ultrassônico durante 40 s para retirar a estrutura fibrosa (nanograma) formada sobre os nanotubos durante o processo eletroquímico e, por fim, foram secas com auxílio de secador.

Figura 10 - Esquema experimental utilizado na anodização, composto por: (1) ultrassom, (2) reator eletroquímico, (3) fonte de tensão, (4) computador e (5) multímetro.



Fonte: A autora (2022).

4.1.2 Tratamento térmico

O TiO_2 formado na anodização estava na fase amorfo, por isso foi necessário o tratamento térmico da matriz nanotubular. As amostras foram tratadas no forno mufla em uma temperatura de 400°C por 3h, com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, com o propósito de cristalizar o TiO_2 para a fase anatase.

4.1.3 Polimerização

O processo de polimerização da anilina foi dividido em duas etapas: a cronopotenciometria e a voltametria cíclica. Isso se fez necessário por conta das limitações do TiO_2 . Pelo fato de possuir uma alta resistência na fase cristalina, dificultando assim o processo de polimerização na superfície do material, foi feita a adição da etapa da cronopotenciometria ao processo de deposição do polímero para que esta fosse responsável pela ativação da superfície do TiO_2 (JAGMINAS *et al.*, 2012).

4.1.3.1 Cronopotenciometria

Para a deposição do filme de polianilina sobre a matriz nanotubular de TiO_2 , foi feito o corte da chapa anodizada nas dimensões de $2,8 \times 1,9 \text{ cm}$. Aproximadamente $0,3 \text{ cm}$ da placa foi polida para melhorar o contato entre o eletrodo e as conexões do equipamento. Para a primeira etapa da polimerização, inicialmente foi preparado o eletrólito contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de anilina em solução ácida de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 , que é utilizado por acarretar no aumento da condutividade do polímero que será produzido na etapa da voltametria cíclica. Posteriormente, a concentração de anilina nessa etapa foi reduzida para $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

A cronopotenciometria foi realizada num sistema que é composto por célula eletroquímica convencional, potenciostato/galvanostato Metrohm (modelo PGSTAT128N) e utilizando o software (Nova V. 1.11), que foi responsável por captar os dados da variação de potencial em função do tempo para determinada densidade de corrente aplicada como pode ser visto na Figura 11. Nesse procedimento, foi

usada a configuração de dois eletrodos, onde o eletrodo de trabalho é a amostra de nanotubos de TiO_2 e o contraeletrodo é chapa de platina. Nessa configuração, a conexão referente ao contraeletrodo foi conectada à conexão do eletrodo de referência. Após o procedimento, a amostra foi lavada com água destilada com o propósito de retirar resquícios de eletrólito e foi seca com auxílio do secador.

Figura 11 - Sistema utilizado na polimerização da anilina composto por: (1) computador, (2) potenciostato e (3) célula eletroquímica.



Fonte: A autora (2022).

Com o intuito de avaliar como os parâmetros tempo e densidade de corrente impactam na cronopotenciometria foi proposto um planejamento fatorial completo 2^2 , com ponto central. Tomando como base os valores encontrados na literatura foram definidos os níveis para cada fator como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial da cronopotenciometria decodificada

Fatores		
Nível	Tempo (s)	Densidade de corrente (mA/cm ²)
-	10	- 1
0	35	- 8
+	60	- 15

Fonte: A autora (2022).

Com os níveis dos fatores da tabela anterior (Tabela 3), foi elaborada a matriz de planejamento a qual possui todas as combinações dos níveis propostos, como pode ser visto na Tabela 4. Os ensaios foram executados de forma aleatória. Como a ideia é avaliar o impacto desses fatores na deposição do filme polimérico, os valores dos parâmetros da voltametria cíclica se mantiveram os mesmos em cada experimento, para que esta etapa não interferisse na análise estatística da cronopotenciometria. A resposta avaliada foi a fotocorrente gerada, resultado obtido através da análise de cronoamperometria. Para avaliar os efeitos sobre as respostas foi utilizado o software STATISTICA 8.0.

Tabela 4 - Matriz do planejamento fatorial da cronopotenciometria codificada

Amostra	Tempo (s)	Densidade de corrente (mA/cm ²)
1	+	+
2	+	-
3	-	+
4	-	-
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Fonte: A autora (2022).

4.1.3.2 Voltametria Cíclica

Enquanto na etapa da cronopotenciometria ocorre a ativação da superfície nanotubular, a voltametria cíclica é a etapa responsável pela formação da polianilina. O eletrólito usado nessa etapa, a princípio, era composto por 0,1 mol.L⁻¹ de anilina em solução ácida de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄. No entanto, a concentração de anilina foi reduzida para 0,025 e 0,01 mol.L⁻¹. O sistema que compõem essa etapa é o mesmo da cronopotenciometria, entretanto, a configuração da voltametria cíclica é a de três eletrodos. O eletrodo de trabalho é a placa de TiO₂, o contraeletrodo é a chapa de platina e o eletrodo de referência é o eletrodo de Ag/AgCl. Tomando como base a literatura, os parâmetros utilizados nessa técnica eletroquímica estão na Tabela 5 (MUJAWAR *et al.*, 2011).

Tabela 5 - Parâmetros da deposição do filme polimérico

Parâmetro	Valor
Potencial de vértice superior	1,2 V
Potencial de vértice inferior	-0,3 V
Potencial de parada	0,2 V
Passo de potencial	0,005 V
Taxa de varredura	25 mV/s

Fonte: A autora (2022).

Na voltametria cíclica, a taxa de varredura foi fixada em 25 mV/s por ter sido reportado que nessa velocidade tinha-se um crescimento mais uniforme do polímero (MUJAWAR *et al.*, 2011). Já o número de ciclos e a concentração de anilina foram avaliados, visto que a partir desses parâmetros pode-se controlar a espessura do filme polimérico produzido. Inicialmente, foram feitos ensaios com 3, 5 e 7 ciclos com o eletrólito com 0,1 mol.L⁻¹ de anilina. Diminuindo a concentração para 0,01 mol.L⁻¹ de anilina, foram feitos ensaios com 40 ciclos. Por fim, com a concentração de anilina em 0,025 mol.L⁻¹, foram feitos ensaios com 11 e 15 ciclos e, contando o número de ciclos, foram produzidas amostras com 2, 4 e 8 ciclos.

4.1.4 Caracterização do TiO₂/Pani

Para a caracterização estrutural e morfológica do nanocompósito sintetizado foram feitas análises de FTIR, Raman, MEV e DRX. A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), localizado no Laboratório de Caracterizações, foi utilizada para avaliar a síntese do TiO₂ e da polianilina. Empregaram-se as técnicas de reflexão total atenuada (ATR) e pastilhas de KBr nas amostras de TiO₂/Pani em placa. Usando o KBr, a resolução foi de 4 cm⁻¹ e foram obtidas 16 varreduras, na faixa de 4000-400 cm⁻¹. Já para as amostras realizadas por ATR foi empregado cristal de diamante e demais parâmetros iguais aqueles vistos em KBr. Foi possível observar nos espectros as posições e intensidades relativas das bandas referentes aos grupos funcionais das amostras e, com este auxílio confirmar se a síntese da polianilina e do TiO₂ foi eficiente. A espectroscopia Raman deu indícios da composição das amostras por meio da interação da luz com a matéria nos processos de espelhamento da luz, princípio em que baseia a técnica. As análises foram obtidas no laboratório de microscopia do CETENE com o microscópio Raman confocal com AFM Alpha 300 S (Witec) utilizando laser de 532 e 633 nm. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) observou-se a morfologia do filme polimérico produzido. As micrografias apresentam aparência tridimensional, consequência da elevada profundidade de campo. A técnica foi realizada no CETENE, no microscópio da marca FEI modelo Quanta 200 FEG de 30 kV. A avaliação das fases e estruturas cristalinas do TiO₂ foi realizada por meio da técnica de difração de raios X, usando o equipamento D8 52 Advance da Bruker instalado no CETENE. Os parâmetros empregados foram: radiação K α do cobre ($\lambda=1,5406$ Å) na faixa de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e com uma velocidade de varredura de $0,02^\circ$ por segundo para obtenção dos difratogramas. O programa *Search Match* auxiliou na identificação das fases e as fichas cristalográficas utilizadas foram provenientes dos bancos de dados CSD e COD.

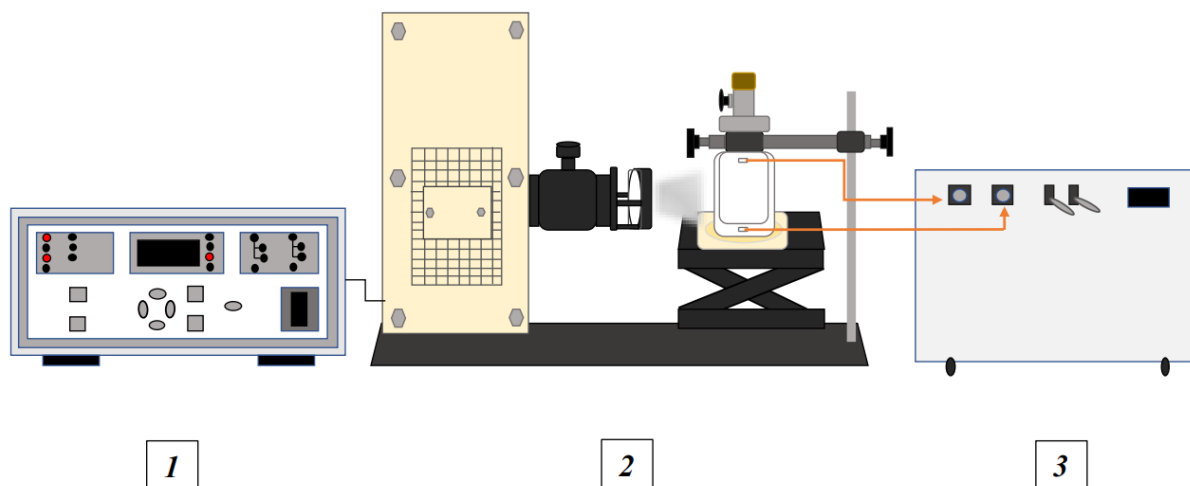
4.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Com o propósito de avaliar a atividade fotocatalítica do material sintetizado, foram feitos ensaios de adsorção e fotodegradação do corante modelo azul de metileno na concentração de 15 mg/L. Foi usada a técnica de espectrofotometria de

UV-Vis no modo absorvência para quantificar a concentração do corante nas alíquotas, sendo a varredura na faixa de 200-800 nm. As análises foram efetuadas com cubeta de quartzo com 1cm de caminho óptico e, o espectrofotômetro utilizado foi o CARY 300 da Agilent Technologies disponível no laboratório LNANO1/CETENE.

Na Figura 12, está apresentado o esquema ilustrado do sistema usado para os ensaios de adsorção e fotodegradação que é constituído por: um reator encamisado de vidro (com uma janela de quartzo, por onde a luz foi incidida), um agitador magnético (IKA mini MR), barra de agitação magnética, chiller, fonte e o simulador solar Newport com uma lâmpada de xenônio com 300 W de potência. O chiller foi acoplado ao reator, passando água na temperatura ambiente (30 °C), para que houvesse o controle de temperatura do ensaio. A irradiância usada na fotodegradação é equivalente a 1 sol (100 mW/cm²) e, para garantir esse valor, foi usado um filtro AM 1.5 Global para o refinamento do espectro da luz irradiada. Além disso, foi realizada a calibração do simulador usando um medidor de radiação ultravioleta (Instrutherm LD-209).

Figura 12 - Esquema ilustrativo do sistema utilizado para a adsorção e fotodegradação constituído por: (1) fonte, (2) simulador solar e (3) chiller.



Fonte: Adaptado de Santos (2018)

A priori, foram executados os ensaios de adsorção com a finalidade de avaliar a adsorção do corante pelo nanocompósito sintetizado. Portanto, esse ensaio foi realizado sem a presença da luz para assim, ser estimado o quanto do corante foi adsorvido e em quanto tempo o sistema chega ao equilíbrio adsorptivo. O ensaio foi feito em 60 min, com alíquotas sendo retiradas, inicialmente, a cada 5 min. Depois

dos primeiros 20 min, as alíquotas foram retiradas a cada 20 min e, após a análise por espectrofotometria UV-Vis foram devolvidas ao sistema.

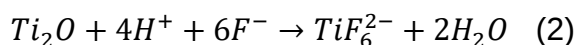
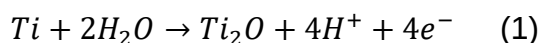
Na sequência à adsorção, foram feitos os ensaios de fotodegradação. A solução foi continuamente agitada com uma barra magnética durante 60 min para alcançar o equilíbrio adsorptivo na ausência de luz. Posteriormente, o sistema foi irradiado com a lâmpada de xenônio para a fotodegradação catalítica do corante. As alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos de tempo e analisadas por espectrofotometria UV-Vis. O ensaio foi realizado em 180 minutos, sendo que as alíquotas foram retiradas a cada 20 minutos. A eficiência da degradação foi determinada a partir dos espectros de absorção óptica no UV/Vis, onde era observada a absorbância da solução nos picos característicos do corante de cada alíquota. Depois, os valores de absorbância final (C) foram divididos pelo valor de absorbância inicial (C_0), obtendo-se a razão de descoloração (C/C_0) do corante ao longo do tempo.

Para efeitos de comparação, ensaios de fotólise foram executados com o propósito de analisar a ação da luz sobre o azul de metileno. Para isso, foram mantidos os mesmos parâmetros usados na fotodegradação do corante na ausência do catalisador. As alíquotas retiradas a cada 20 min foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis e devolvidas ao sistema.

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO NANOTUBOS DE TiO₂ PRODUZIDOS

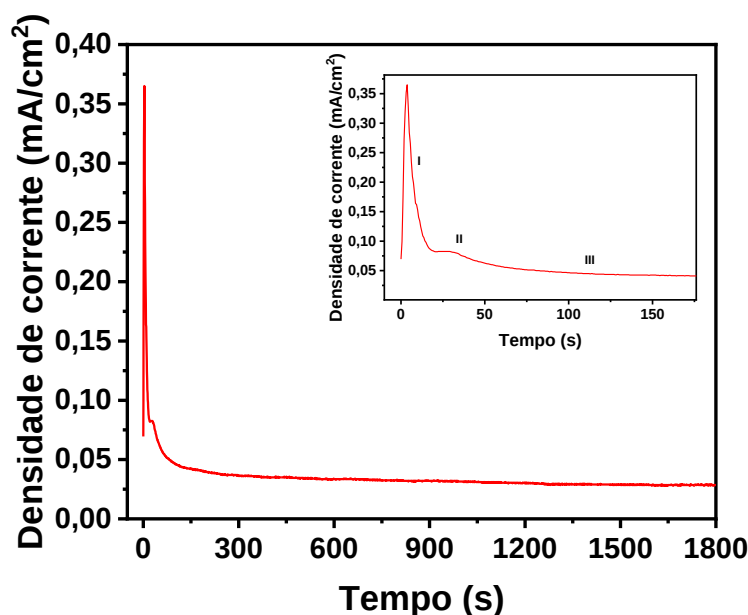
Na produção do nanocompósito de TiO₂/Pani é de suma importância a etapa de síntese dos nanotubos de TiO₂, que ocorre através da anodização, ou oxidação anódica. A oxidação anódica do titânio consiste na formação e, concomitantemente, na dissolução da camada de óxido através da polarização dos eletrodos, o que leva à atração de espécies (O₂⁻ e F⁻) presentes no meio reacional, sendo estas responsáveis pela formação da camada porosa de TiO₂. As equações abaixo explicam o processo de crescimento do filme de óxido de titânio (1) e de dissolução dessa camada (2), o que leva a formação dos nanotubos (YASUDA *et al.*, 2007).



Durante o processo de formação da matriz nanotubular, a densidade de corrente ao longo do tempo do experimento é registrada e, a partir disso, obtém-se a curva característica da anodização. A curva de densidade de corrente versus tempo fornece informações importantes acerca do ensaio, podendo até identificar cada etapa do processo de síntese do TiO₂, desde a formação até o crescimento dos nanotubos (CHONG *et al.*, 2015; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

Na Figura 13, tem-se a curva da anodização da folha de titânio usando os parâmetros previamente reportados na seção 3.1.1.2. Observa-se que o processo de anodização é composto por três etapas, no qual a primeira (I) consiste na formação do filme de TiO₂ em que ocorre um decaimento exponencial da densidade de corrente do processo. Já na segunda etapa (II), há um leve decréscimo da densidade de corrente decorrente da nucleação dos poros indicando o início da dissolução do óxido. E por fim, na terceira etapa (III), têm-se um estado quase estacionário, onde a densidade de corrente se mantém constante indicando o crescimento da matriz nanotubular (APOLINÁRIO *et al.*, 2015). O comportamento observado corresponde ao que vem sendo reportado na literatura (ZAKIR *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2015).

Figura 13 - Curva de corrente versus tempo que representa a anodização do Ti para a produção dos nanotubos de TiO_2 . *Inset*: ampliação da região do gráfico referente aos minutos iniciais do ensaio.

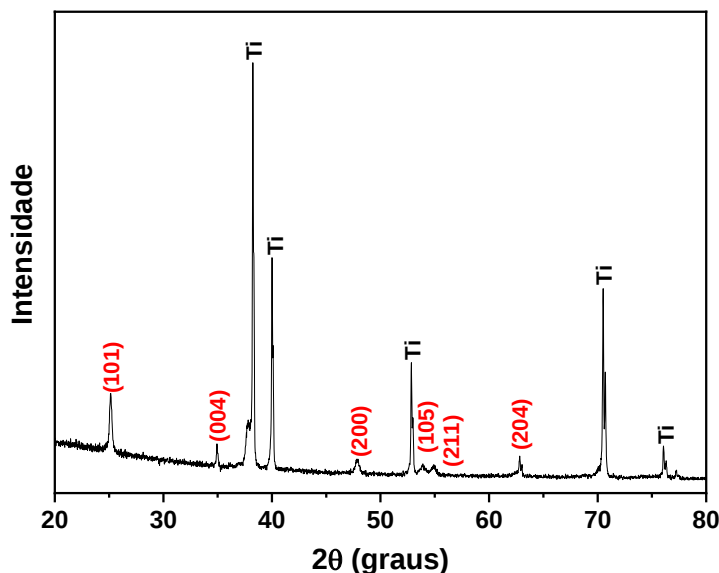


Fonte: A autora (2022).

Além de ser possível verificar a formação e o crescimento do nanotubos através da curva de densidade de corrente versus tempo, pode se avaliar por meio desta a reprodutibilidade da anodização (FERNANDES *et al.*, 2014). Calculou-se a média e o desvio padrão da densidade de corrente inicial (na região I) de um rol de 24 amostras, obtendo, respectivamente, 0,349 e 0,021 mA/cm^2 . A medida de desvio padrão reflete a variabilidade do rol relativo à média, ou seja, indica a homogeneidade do grupo amostral. (BUSSAB; MORETTIN, 2010.) O desvio padrão obtido corresponde aproximadamente 5,89% da média, o que demonstra quão pequena é a variabilidade das amostras, indicando uma possível reprodutibilidade do processo de anodização.

Após a produção dos nanotubos, foi feito o tratamento térmico da amostra. Com a amostra tratada, foram feitas análises de DRX, MEV, FTIR e RAMAN com o propósito de avaliar a formação dos nanotubos de TiO_2 bem como para comparações futuras com o nanocompósito a ser produzido. Para avaliar a fase cristalina obtida posteriormente ao tratamento térmico foi realizada a análise de DRX da amostra. Na Figura 14, observa-se o difratograma do nanotubos de TiO_2 após o tratamento térmico.

Figura 14 - Difratoograma de raios-X dos nanotubos de TiO₂ preparados por anodização e tratados termicamente.



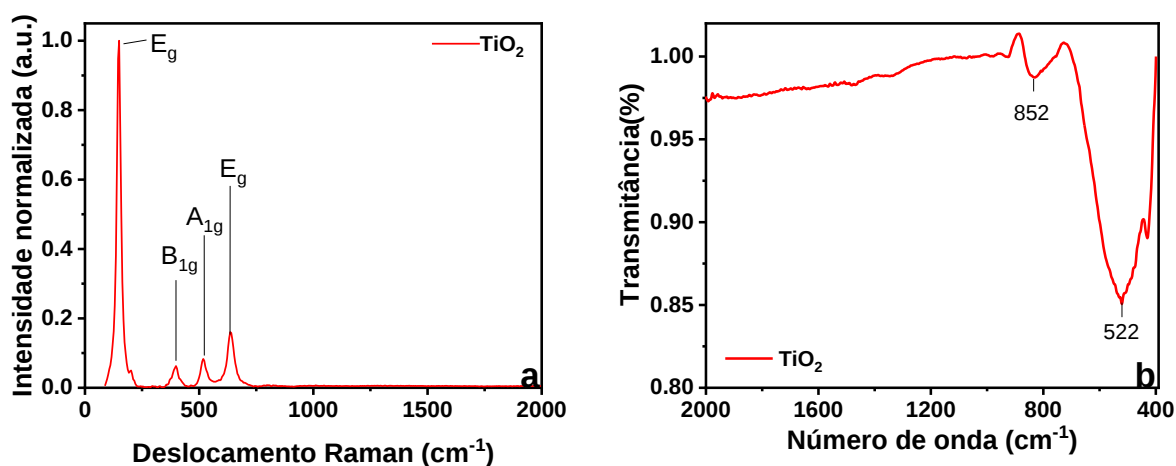
Fonte: A autora (2022).

Os nanotubos de TiO₂, devido ao seu caráter amorfo pós-anodização, necessitam de um processo de tratamento térmico para cristalização, onde foi aplicado 400 °C/3 h em um forno tipo mufla. Analisando o difratograma de raios- X dos nanotubos de TiO₂ suportados, é possível observar picos correspondentes à fase anatase, que tem como principal característica uma intensa atividade fotocatalítica em comparação ao TiO₂ amorfo, devido à sua alta mobilidade dos portadores de carga (KRAEUTLER; BARD, 1978; PARAMASIVAM *et al.*, 2012). São observados picos em 25,3°, 37,9°, 48,1°, 54,0°, 55,0° e 62,9° correspondentes aos planos (101), (004), (200), (105), (211) e (204) da fase anatase do TiO₂ (JCPDS N° 8412-86). Os demais picos foram associados ao substrato de Ti, nas quais os nanotubos encontram-se ancorados (REGONINI *et al.*, 2013; WANG, John *et al.*, 2007).

As análises de Raman e FTIR foram realizadas com o propósito de complementar a análise de DRX quanto a fase cristalina dos nanotubos de TiO₂, obtida após tratamento térmico. Como ilustrado na figura 15(a), no espectro Raman da amostra de TiO₂, se observam picos bem definidos em 149, 398, 518 e 636 cm⁻¹, relativos, respectivamente, às simetrias E_g, B_{1g}, A_{1g} e E_g que são referentes aos modos ativos Raman característicos da fase cristalina anatase (CHALLAGULLA *et al.*, 2017; CHAVES *et al.*, 2016). Corroborando com os resultados obtidos, no espectro de infravermelho da Figura 15 (b) podem ser observadas duas bandas em

522 e 852 cm^{-1} , que são associadas, respectivamente, aos modos vibracionais do tipo estiramento das ligações Ti-O e O-Ti-O, comprovando a presença do TiO_2 na fase anatase (BENJWAL; KAR, 2015; GAO *et al.*, 2020). Foi observado, similarmente, o mesmo perfil dos espectros de Raman e infravermelho das análises feitas com o que fora o visto na literatura (HORTI *et al.*, 2019; MATHPAL *et al.*, 2013; ZHU *et al.*, 2010).

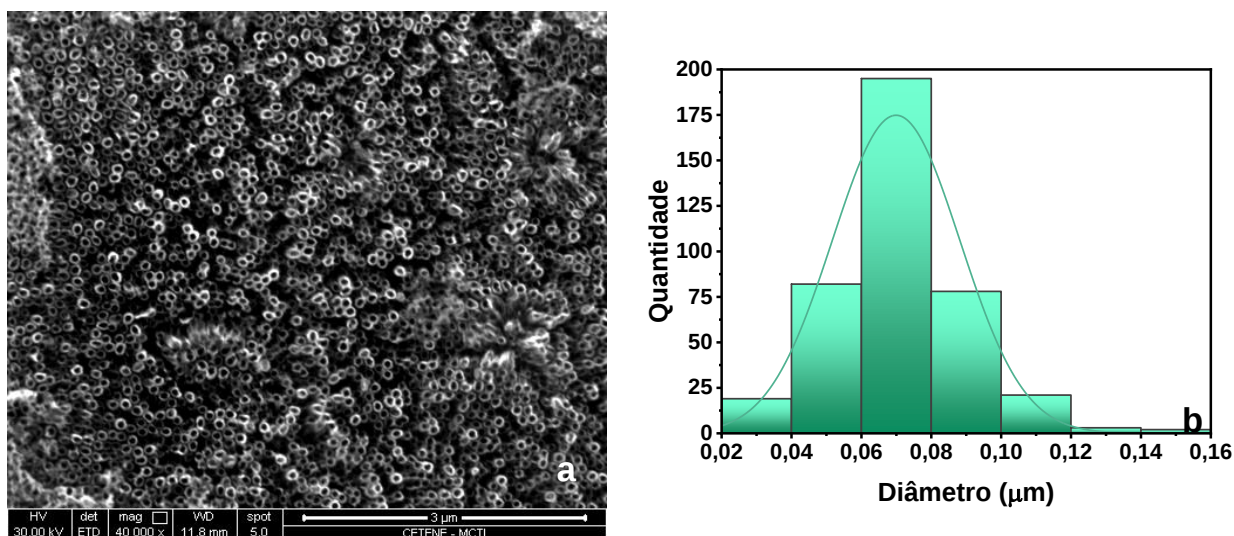
Figura 15 - Espectros Raman (a) e de Infravermelho (b) obtido para o TiO_2



Fonte: A autora (2022).

Na Figura 16.a pode-se avaliar a morfologia dos nanotubos produzidos, por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura. Pela micrografia abaixo, se observa a boa formação dos nanotubos. Usando o software Image J, foi realizada a contagem do diâmetro de 400 nanotubos e, a partir disso, foi plotado o histograma apresentado na Figura 16.b. Neste, observa-se a distribuição dos valores médios do diâmetro interno, sendo a média $69,93 \pm 18,26$ nm, valor similar ao observado em Moya, 2016 utilizando a mesma metodologia (MOYA, 2016.).

Figura 16 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra de NT's de TiO_2 (a) e histograma relativo ao diâmetro dos nanotubos obtidos(b)



Fonte: A autora (2022).

5.2 POLIMERIZAÇÃO

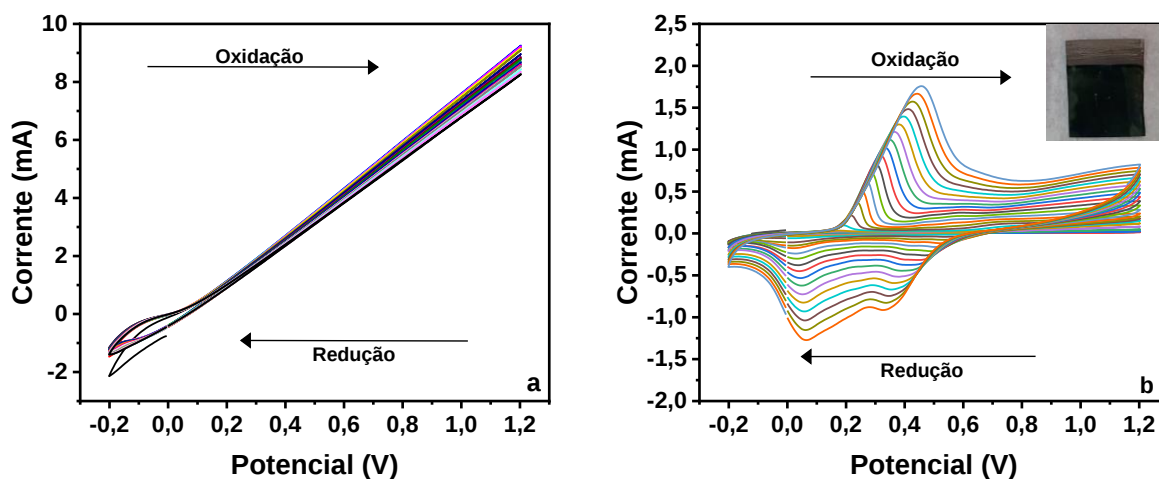
5.2.1 Em única etapa

Devido à alta condutibilidade da polianilina, este polímero possui grande aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas. Entretanto, para sintetizar a fase condutora sal de esmeraldina, que no geral, é a fase de interesse no processo de produção, tem-se que avaliar a rota de síntese (EFTEKHARI, 2010). Existe uma miscelânea de vias de síntese da polianilina e, a escolha da rota pode impactar na morfologia, na estrutura do polímero que se forma (VISAKH, 2018). Como um dos objetivos do projeto é a deposição do polímero na matriz nanotubular de TiO_2 , pode-se analisar a partir disso qual via deve ser usada na síntese. Dentre a gama de vias existentes, tanto a rota química quanto a eletroquímica são opções viáveis, considerando o substrato utilizado, a disponibilidade de equipamento e a estrutura morfológica desejada do polímero. Segundo Yazdanpanah, 2019, com o uso da síntese eletroquímica é possível um melhor controle reacional e da deposição do filme polimérico além de contribuir para uma morfologia mais uniforme do polímero produzido (YAZDANPANAHA *et al.*, 2019). Foi reportado que a polianilina possui uma menor atividade fotocatalítica quando pura do que quando presente em compósitos binários ou ternários (ARDANI *et al.*, 2022), o que impacta ainda mais na escolha da

rota, visto que o filme de polianilina será depositado sobre os nanotubos de TiO_2 e, se faz necessário o controle da camada de polímero.

Na Figura 17.a, tem-se o resultado obtido utilizando a metodologia reportada na literatura a qual indica que não há necessidade de qualquer tratamento no eletrodo de trabalho para iniciar a polimerização (MUJAWAR *et al.*, 2011). A voltametria cíclica foi realizada na faixa de potencial de -0,2 a 1,2 V vs Ag/AgCl, com os parâmetros já informados na seção 4.1.3.2 e usando como eletrólito uma solução de 0,5 mol. L^{-1} de H_2SO_4 e 0,1 mol. L^{-1} de anilina bidestilada. De acordo com Kumal, 2020, a presença de picos no voltamograma indica etapas reacionais do processo de síntese da polianilina (KUMAR; DHALIWAL, 2020). Como na Figura 17.a, não foi observado nenhum pico no voltamograma isto leva-nos a inferir que não houve formação do filme polimérico. Já na Figura 17.b, nota-se pico próximos de 0, 0,2 e 0,7 V, que são associados às transições das diversas fases oxidadas da polianilina que são, respectivamente, da base esmeraldina para leucoesmeraldina, da leucoesmeraldina para o sal de esmeraldina e da pernigranilina para a base esmeraldina (GVOZDENOVIC *et al.*, 2014). O perfil obtido no voltamograma é similar ao reportado na literatura, indicando a síntese do polímero (KUMAR; DHALIWAL, 2020), além disso, no inset da Figura 17.b, está ilustrado o filme de polianilina na fase sal de esmeraldina formado após a voltametria.

Figura 17 - Voltamograma de amostra de nanotubos de TiO_2 sem pré-tratamento usando-a pela primeira vez (a), repetindo a voltametria cíclica para a mesma amostra (b) em uma solução de 0,5 mol. L^{-1} de H_2SO_4 e 0,1 mol. L^{-1} de anilina com velocidade de varredura de 25 mV/s. *Inset*: resultado obtido após a segunda voltametria



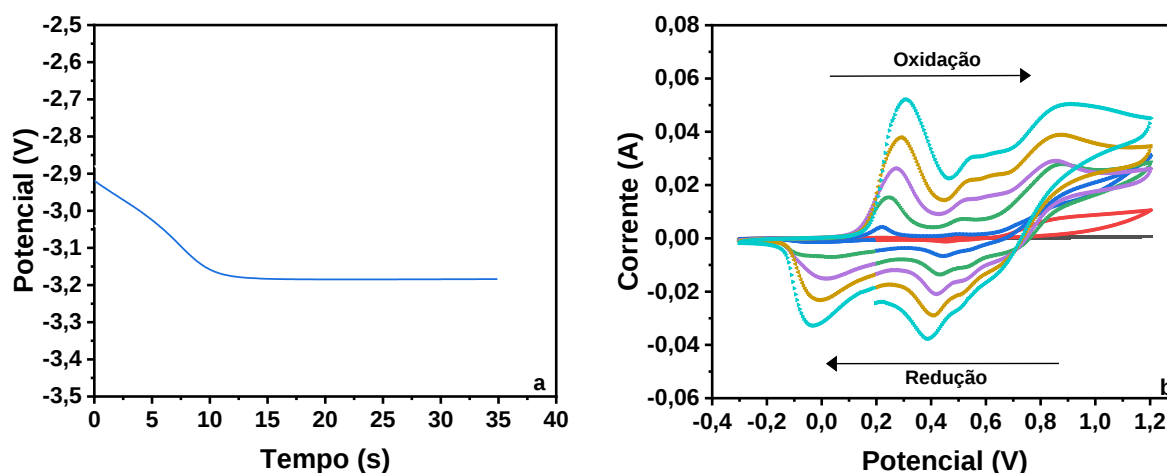
Fonte: A autora (2022).

Em uma eletrodeposição, ou eletropolimerização, devem ser considerados vários fatores para que a síntese seja bem sucedida. As partículas a serem depositadas, a composição do eletrólito e as condições do processo exemplificam isto (WALSH; PONCE DE LEON, 2014). Outro fator que se deve avaliar é a matriz onde ocorrerá a eletrodeposição. Foi relatado por Sennik e colaboradores que, quando uma faixa de potencial (-1 a 1 V) é aplicado à matriz nanotubular de TiO_2 em 30°C , a corrente gerada é muito pequena, num ponto em que não é possível ocorrer a polimerização da anilina, o que indica que essa camada de óxido atue como passivadora (SENNIK; KILINC; OZTURK, 2014).

5.2.2 Em duas etapas

Considerando os resultados obtidos, revisou-se a literatura com o propósito de encontrar um meio de contornar a situação. Em Jagminas, 2012, é relatada a necessidade de um pré-tratamento para a ativação da polimerização da anilina nos nanotubos (JAGMINAS *et al.*, 2012). O pré-tratamento usado na síntese é a cronopotenciometria, método que consiste na aplicação de uma corrente constante no eletrodo de trabalho e, avalia-se a variação de potencial em um intervalo de tempo (MORTIMER, 2017). Foi feito um teste quanto a essa metodologia e pode se observar na Figura 18.a, o gráfico de potencial versus tempo que é relativo à cronopotenciometria da anilina na matriz nanotubular de TiO_2 . O perfil sigmoidal da curva obtida com essa técnica está dentro do que foi reportado apesar da corrente usada ser negativa (PISMENSKAIA *et al.*, 2004). A corrente negativa foi aplicada com o propósito de oxidar o cátion anilinium, resultado da reação entre a anilina (que é uma base fraca) e o ácido sulfúrico (STEJSKAL *et al.*, 2008), e formar o radical. O cátion-radical é essencial para a síntese da polianilina, visto que é o precursor da reação de polimerização (KORENT *et al.*, 2020). Já na Figura 18.b, tem-se o voltamograma da amostra de nanotubos de TiO_2 que passou pelo pré-tratamento (a cronopotenciometria). Nota-se picos que são característicos da polianilina e de suas diversas fases oxidadas. O perfil similar foi observado na Figura 18.b (tópico 4.2.1)

Figura 18 - Polimerização da anilina nos nanotubos de TiO_2 usando como pré-tratamento a cronopotenciometria (a) e, a voltametria cíclica (b) para a síntese do filme em uma solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de anilina com velocidade de varredura de 25 mV/s .



Fonte: A autora (2022).

Com o resultado obtido, pode-se estabelecer a metodologia para a síntese do filme polimérico. Com a adição da cronopotenciometria à produção da polianilina, se fez necessário avaliar quais são as condições em que se obtém a melhor resposta. Para isso, foi feito planejamento fatorial 2^2 , com o total de sete amostras com 3 pontos centrais para avaliar o efeito do tempo e da corrente na cronopotenciometria e nas amostras sintetizadas. Na Tabela 6 estão apresentadas as fotocorrentes geradas por cada amostra como a resposta à análise e, estas foram analisadas estatisticamente através do software Statistica. Para o planejamento, foi adotado um nível de significância de 95%, o que indica que parâmetros com valores de $p < 0,05$ foram considerados significativos.

Tabela 6 - Matriz do planejamento experimental fatorial com os resultados da fotocorrente gerada pela amostra

Amostra	Densidade de corrente (mA/cm^2)	Tempo(s)	Fotocorrente gerada (μA)
1	-15	60	84,07
2	-1	60	90,11
3	-15	10	68,39
4	-1	10	89,29
5	-8	35	100,10

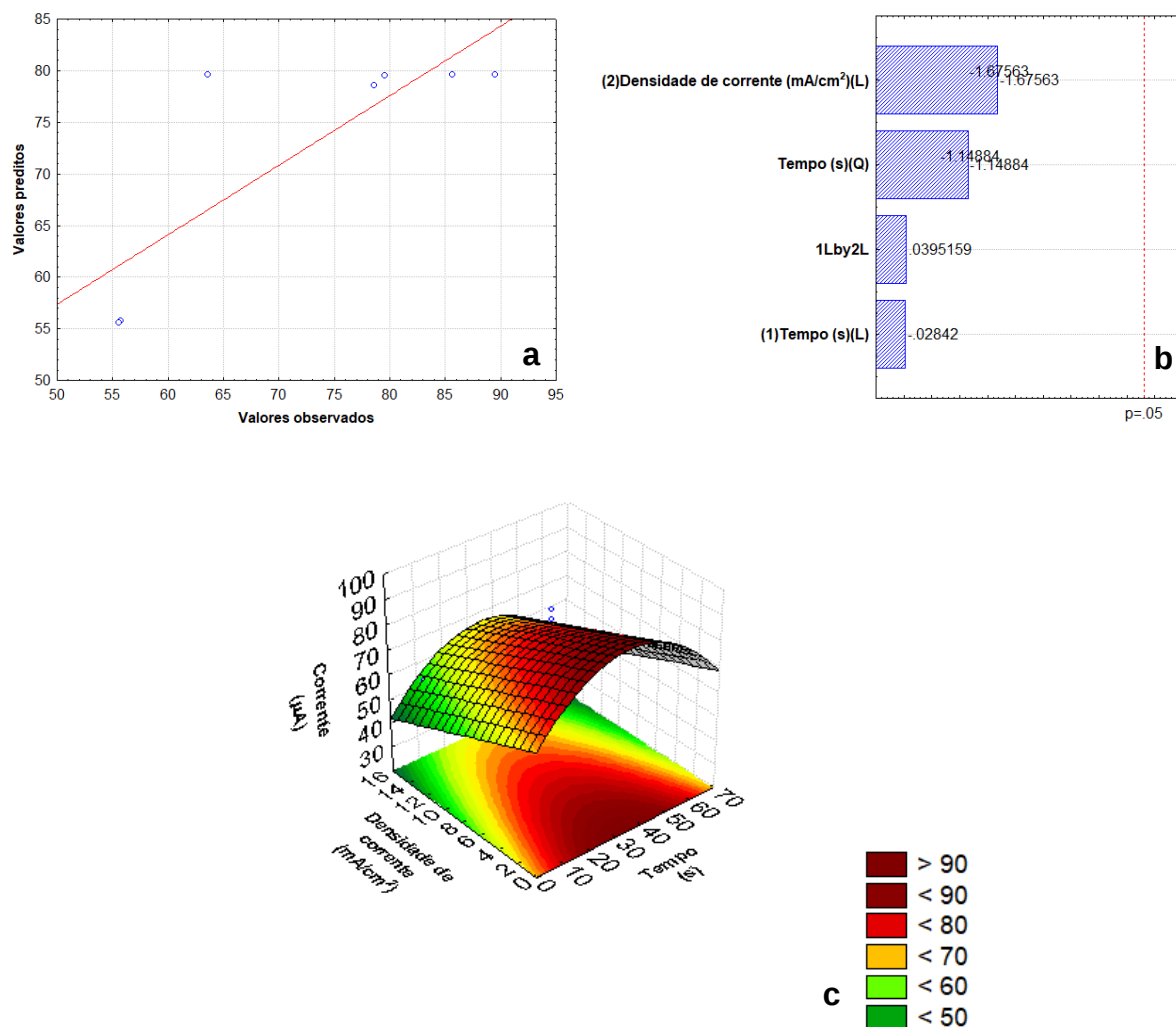
6	-8	35	80,29
7	-8	35	105,44

Fonte: A autora (2022).

Observando a Tabela 6, nota-se que o maior valor de fotocorrente gerada foi obtido nos ensaios 5 e 7, que são referentes ao ponto central. Além disso, observa-se que no ensaio 3, tem-se o menor resultado de fotocorrente, quando comparado e, isto é esperado justamente pelo fato da densidade de corrente e o tempo serem relativamente pequenos.

Na Figura 19.a, pode ser visto o diagrama de preditos versus observados para a fotocorrente gerada pelas amostras de TiO_2 e polianilina. Por meio desse gráfico pode-se visualizar como os valores observados se encaixam nos valores preditos do modelo proposto (RODRIGUES; IEMMA, 2005). Nota-se que os dados experimentais não ficam bem dispostos ao longo da reta, o que indica que os dados obtidos não se ajustam ao modelo proposto. O mesmo pode ser observado na Figura 19.b, no diagrama de Pareto com o nível de significância. Analisando o gráfico, percebe-se que tanto o tempo quanto à densidade de corrente estão antes da linha de significância, o que demonstra que ambos os fatores não impactam no processo. Entretanto, isso não está em concordância com o fato de que a densidade de corrente é de extrema importância nessa técnica eletroquímica. O aumento da densidade de corrente acarreta num aumento da concentração das espécies iônicas presentes no eletrólito favorecendo a ocorrência das reações no meio (BAUR, 2007; MORTIMER, 2017). Pode ser visto na Figura 19.c que a superfície de resposta gerada indica que, quanto menor a densidade de corrente, maior será a fotocorrente gerada pela amostra. Porém, esse resultado se apresenta em discordância com o que foi argumentado anteriormente. O que demonstra que o modelo proposto não se ajusta aos dados obtidos.

Figura 19 - Diagrama de preditos versus observados (a), Diagrama de Pareto com a linha tracejada indicando o valor no nível de significância (σ) de 5% (b) e a superfície de resposta da interação entre densidade de corrente e tempo tendo como resposta a fotocorrente gerada (c).



Fonte: A autora (2022).

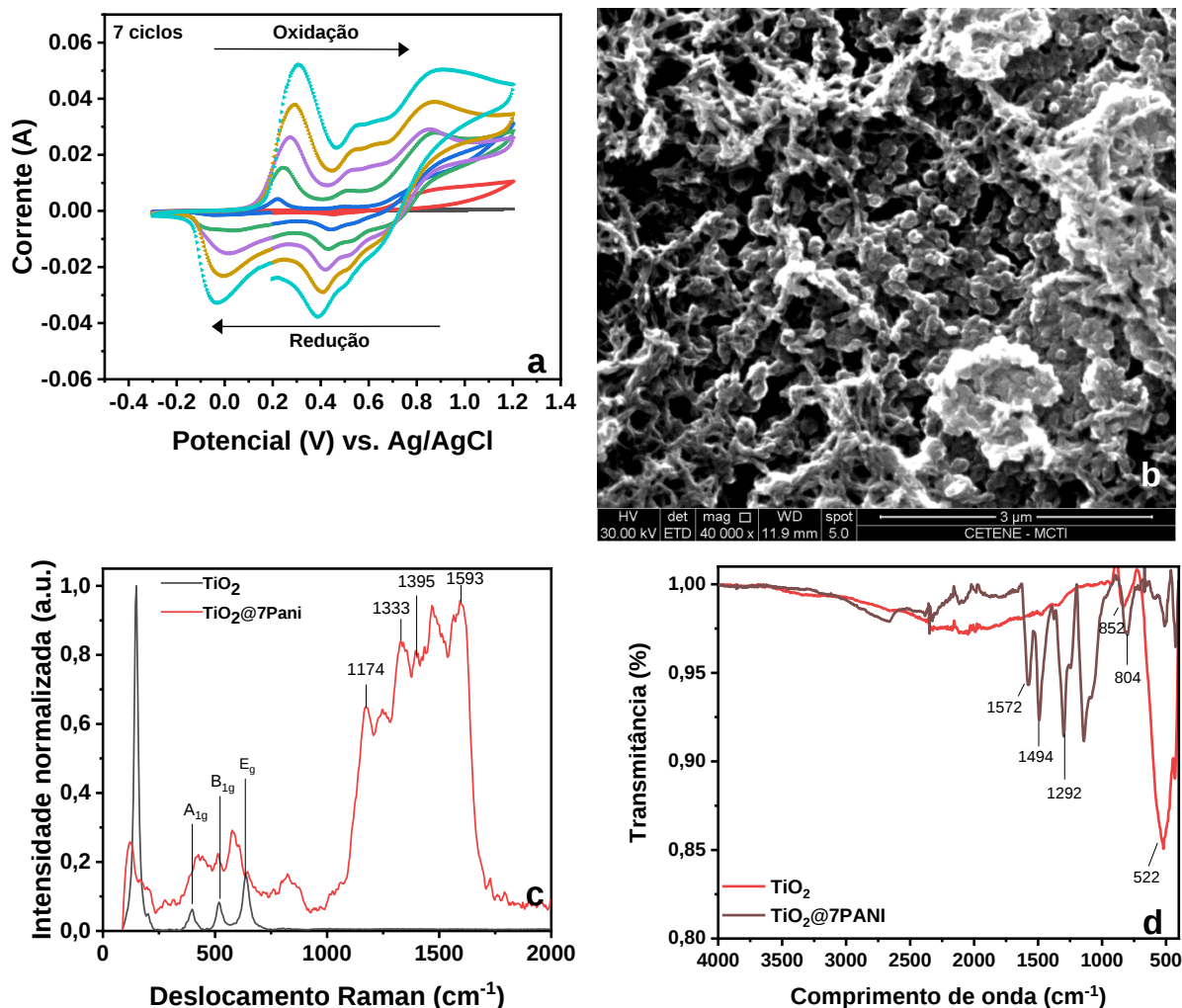
Apesar disso, nas condições de -8 mA/cm^2 e 35 segundos, obteve-se o melhor resultado. Sendo assim, essas são definidas como as melhores condições do pré-tratamento na polimerização da anilina na matriz nanotubular de TiO_2 . Para avaliar o quão reprodutível é essa etapa da síntese, foi calculado a média e o desvio padrão da densidade de corrente inicial de um rol de 16 amostras, obtendo, respectivamente, $-2,90$ e $0,06 \text{ mA/cm}^2$. O desvio padrão indica a variação o rol relativo à média das amostras. O valor deste corresponde a aproximadamente 2,25% da média, indicando a pequena variabilidade do grupo amostral, o que demonstra uma possível reprodutibilidade dessa etapa. (BUSSAB; MORETTIN, 2010.)

5.2.3 Otimização do filme sintetizado

Estabelecidos os parâmetros para o pré-tratamento da matriz nanotubular de TiO_2 , foi realizado um estudo para avaliar o efeito da concentração de anilina e a variação da quantidade de ciclos na polimerização eletroquímica. Nesse estudo, foram utilizadas as concentrações de 0,1, 0,01 e 0,025 mol. L^{-1} de anilina. Na concentração de 0,1 mol. L^{-1} , foram sintetizadas amostras de TiO_2/Pani com 3, 5 e 7 ciclos.

Estudos preliminares indicaram que as amostras produzidas de TiO_2/Pani na concentração de 0,1 mol. L^{-1} de anilina apresentaram atividade fotocatalítica menor que o TiO_2 puro, demonstrando que, possivelmente o filme polimérico produzido teria uma espessura tão grande que estaria servindo como uma 'camada passivadora', impedindo a incidência de radiação eletromagnética nos nanotubos de TiO_2 . As análises apresentadas na Figura 20 são relativas à amostra de TiO_2/Pani com 7 ciclos e, foram realizadas com o propósito de comprovar a síntese da polianilina e ratificar a hipótese levantada a cerca da espessura do filme. Na Figura 20.a, observa-se o voltamograma de síntese da amostra de TiO_2/Pani . Nota-se, do mesmo modo que foi discutido na Figura 17.b, que o voltamograma possui perfil similar ao que foi reportado, com picos que são inerentes as transições de fase da polianilina, indicando que houve a síntese do polímero. Para avaliar o crescimento e a morfologia do polímero na matriz nanotubular, foi usada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na micrografia apresentada na Figura 20.b, nota-se que não é possível ver o perfil dos nanotubos, como apresentado na Figura 16.a, confirmando que o filme polimérico produzido está muito espesso. Observa-se também que, o crescimento do polímero foi aparentemente randômico, o que resultou num filme com alta rugosidade. O perfil do filme obtido está de acordo com o que foi reportado e, é justificado por conta da alta concentração de anilina e do pH ácido do eletrólito. (LEITE FILHO, 2015)

Figura 20 - Voltamograma (a), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (b), Espectros Raman (c) e de Infravermelho (d) relativos à amostra de TiO_2/Pani usando eletrólito com concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de anilina, com velocidade de varredura de 25 mV/s e 7 ciclos .



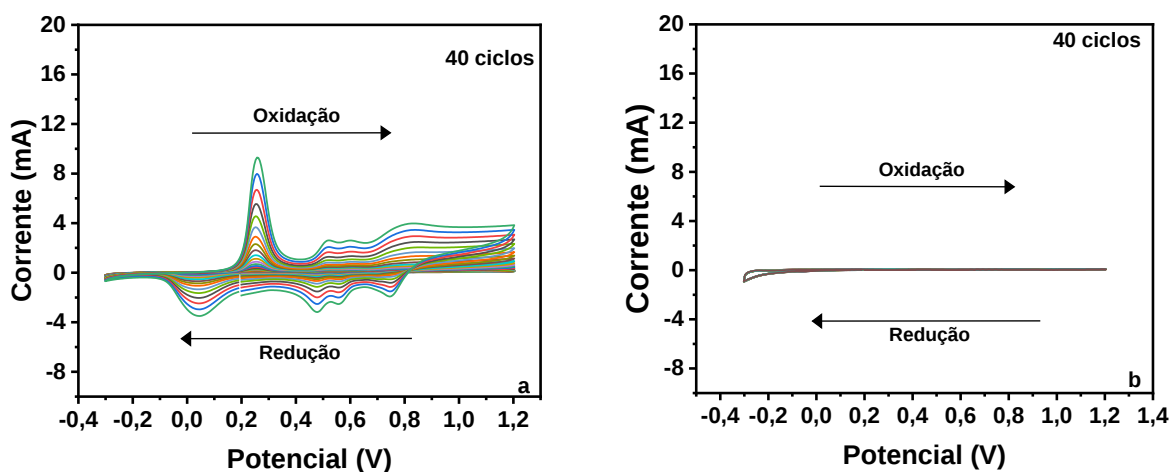
Fonte: A autora (2022).

Nas Figuras 20.c e 20.d tem-se os espectros das análises de Raman e FTIR, respectivamente. No espectro Raman apresentado na Figura 20.c, nota-se as bandas em 1174, 1333, 1395 e 1593 cm^{-1} . O pico em 1174 cm^{-1} é referente à flexão vibracional da ligação C-H, que está presente tanto na estrutura benzonóide quanto quinoide. A banda em 1333 corresponde à vibração da ligação C-N⁺, que é uma estrutura polarônica, o que indica a formação do polímero na fase condutora. Já as bandas em 1395 e 1593 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de alongamento de ligações que são características das estruturas que formam a polianilina. Enquanto que a primeira banda corresponde às vibrações das ligações C=C, que são típicas de unidades benzonóides, a segunda banda é referente às vibrações das ligações C=N,

que são características dos anéis quinoides (MALDONADO-LARIOS *et al.*, 2020; MAŽEIKIENĖ; NIAURA; MALINAUSKAS, 2019). Na Figura 20.d, onde é apresentado o espectro de FTIR das amostras de TiO_2 e TiO_2/Pani , observa-se picos que são característicos da polianilina. As bandas em 1572 e 1494 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento das ligações $\text{C}=\text{N}$, que são típicas dos anéis quinoides, e das ligações $\text{C}=\text{C}$, que são típicas dos anéis benzonoides. O pico em 1292 é relativo ao modo de alongamento da ligação $\text{C}-\text{N}$ do anel benzênico, que é uma ligação característica da forma protonada e condutora da polianilina, indicando assim, sua formação. Já o pico em 804 cm^{-1} corresponde a vibrações de deformação relativas às ligações $\text{C}-\text{H}$ fora do plano do anel aromático (MALDONADO-LARIOS *et al.*, 2020; ŠEDĚNKOVÁ; TRCHOVÁ; STEJSKAL, 2008). Em ambas as técnicas, observa-se que as bandas (ou os picos) que correspondem às ligações presentes na polianilina sobrepõem as bandas do TiO_2 , indicando que o óxido não foi detectado devido a espessura do filme polimérico, corroborando com resultados encontrados.

Com o resultado obtido para a concentração de $0,1\text{ mol. L}^{-1}$ de anilina, notou-se que seria necessário diminuir a concentração para assim, tentar obter um filme polimérico com menor espessura. Foram feitos ensaios na concentração de $0,01\text{ mol. L}^{-1}$ de anilina, que podem ser observados na Figura 21.

Figura 21 - Voltamogramas usando eletrólito com concentração de $0,01\text{ mol. L}^{-1}$ de anilina e com 40 ciclos, com (a) e sem (b) a formação da polianilina.



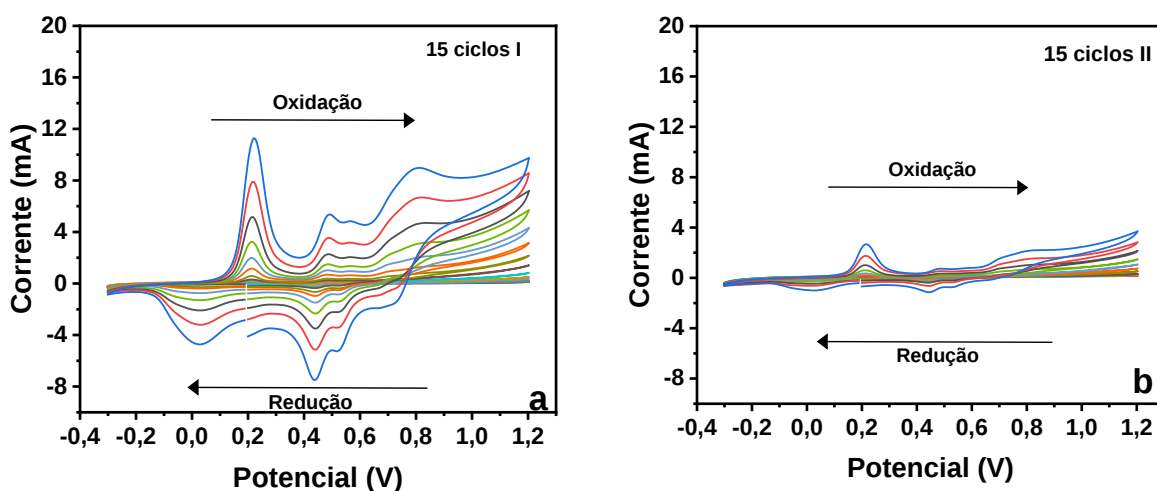
Fonte: A autora (2022).

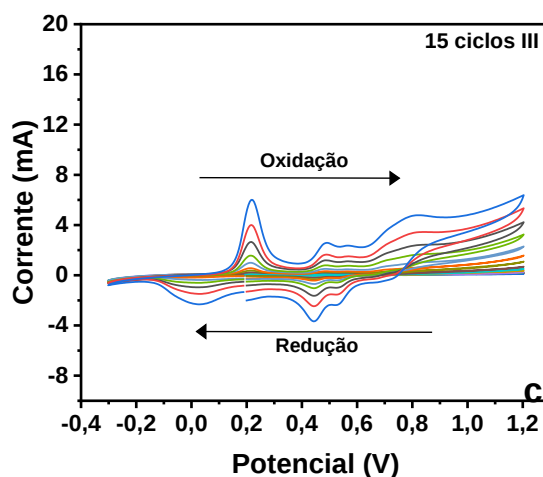
Nota-se na Figura 21.a que o perfil da voltametria na concentração de $0,01\text{ mol. L}^{-1}$ de anilina com 40 ciclos está de acordo com o que foi reportado

anteriormente. Entretanto, na Figura 21.b foi repetido o ensaio e, percebe-se que a polimerização não ocorreu devido à ausência de picos de corrente que são indícios da formação da polianilina. Nessa concentração, inicialmente, obteve-se a deposição do filme. Entretanto, posteriormente, não foi possível reproduzir os resultados obtidos. Isso se justifica pela concentração do analito de interesse, que é a anilina. Na voltametria cíclica, é de suma importância que o transporte de massa ocorra continuamente, pois, caso não aconteça, a concentração da anilina no seio da solução decresce e acaba tornando o processo eletroquímico inviável. Com isso, é de interesse do processo que as condições experimentais sejam ajustadas para que o transporte de massa ocorra. No geral, o transporte de massa pode acontecer por meio da migração, convecção e difusão. Como a concentração de H_2SO_4 é cerca de 50 vezes maior do que a anilina, isso gera um gradiente de cargas que impede a formação de um campo elétrico, impossibilitando a migração das espécies e, consequentemente, o processo eletroquímico (SCHOLZ *et al.*, 2010).

Visto que, com concentração de $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ de anilina obtém-se um filme muito espesso e, que com $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ não foi possível polimerizar, foi testada outra concentração. Estudos preliminares indicaram que, na concentração de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina, foi possível depositar o filme polimérico. Na Figura 22, se observam os voltamogramas obtidos na concentração de $0,025 \text{ mol. L}^{-1}$ de anilina com 15 ciclos.

Figura 22 - Voltamogramas dos nanotubos de TiO_2 em solução contendo anilina em concentração de $0,025 \text{ mol. L}^{-1}$ de anilina e com total de 15 ciclos em triplicata (a, b, c)

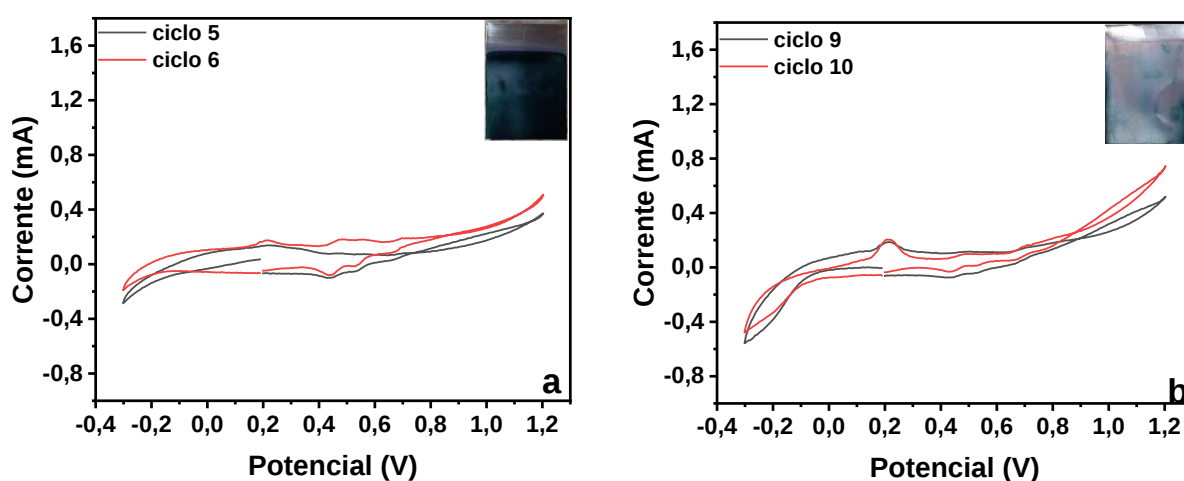


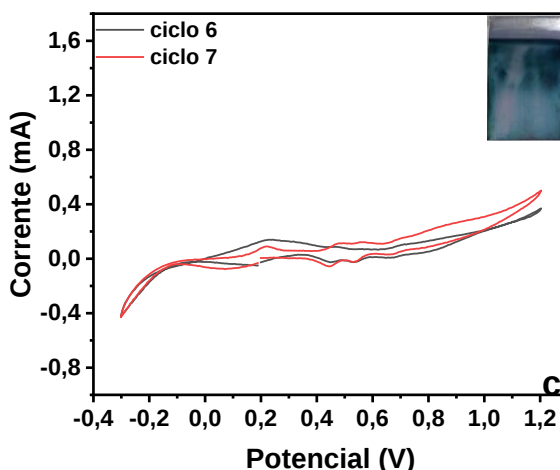


Fonte: A autora (2022).

Observa-se nas Figuras 22.a, 22.b e 22.c que, apesar de possuírem os perfis similares, que indicam a polimerização da anilina, fica nítido, tanto pelo voltamograma quanto pelo resultado obtido, que o filme depositado não possui regularidade. As Figuras 23.a, 23.b e 23.c são voltamogramas que indicam o ciclo em que se iniciou a polimerização da triplicata observada nas Figuras 22.a, 22.b e 22.c, respectivamente. Nota-se que, apesar de o processo ocorrer nas mesmas condições, não se têm reprodutibilidade na deposição e, isso se dá devido à irregularidade do substrato utilizado, que é a matriz nanotubular de TiO_2 .

Figura 23 - Voltamogramas indicando o início do processo de polimerização em cada uma das amostras (a, b, c). *Inset*: resultado obtido no final da polimerização.



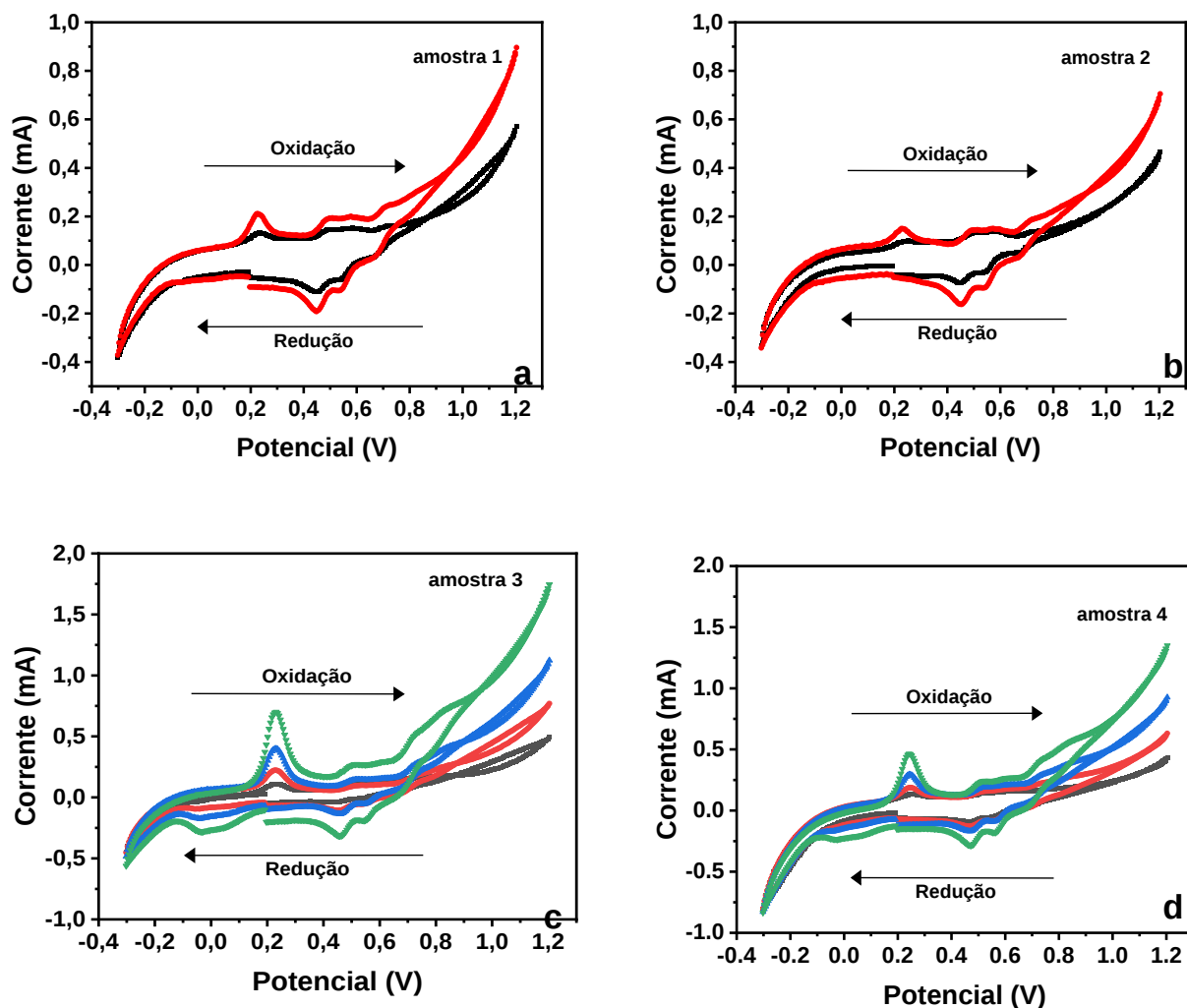


Fonte: A autora (2022).

No processo de anodização, diversos fatores impactam na formação dos nanotubos e um destes é a área do ânodo, que nesse caso é a folha de titânio. Hou, 2021 relatou que o aumento da área impacta negativamente na formação e na definição dos nanotubos, o que leva a diminuição do desempenho eletroquímico do material (HOU *et al.*, 2021). A formação dos nanotubos de TiO_2 ocorre através da atração de espécies presente no meio, devido a aplicação de um campo elétrico. O aumento da área acarreta num gradiente do campo elétrico ao longo da folha de titânio, o que provoca um crescimento irregular da matriz nanotubular.

Os resultados apresentados até o momento mostram que, por conta da irregularidade do substrato, a polimerização se inicia em ciclos diferentes. Para se contornar isto, foi proposto contabilizar os ciclos a partir do momento em que se tem o primeiro sinal de polimerização, que ocorre com o aumento da corrente quando o potencial é 0,2 V no sentido da oxidação. Na Figura 24 são apresentados os voltamogramas em duplicata contando os ciclos.

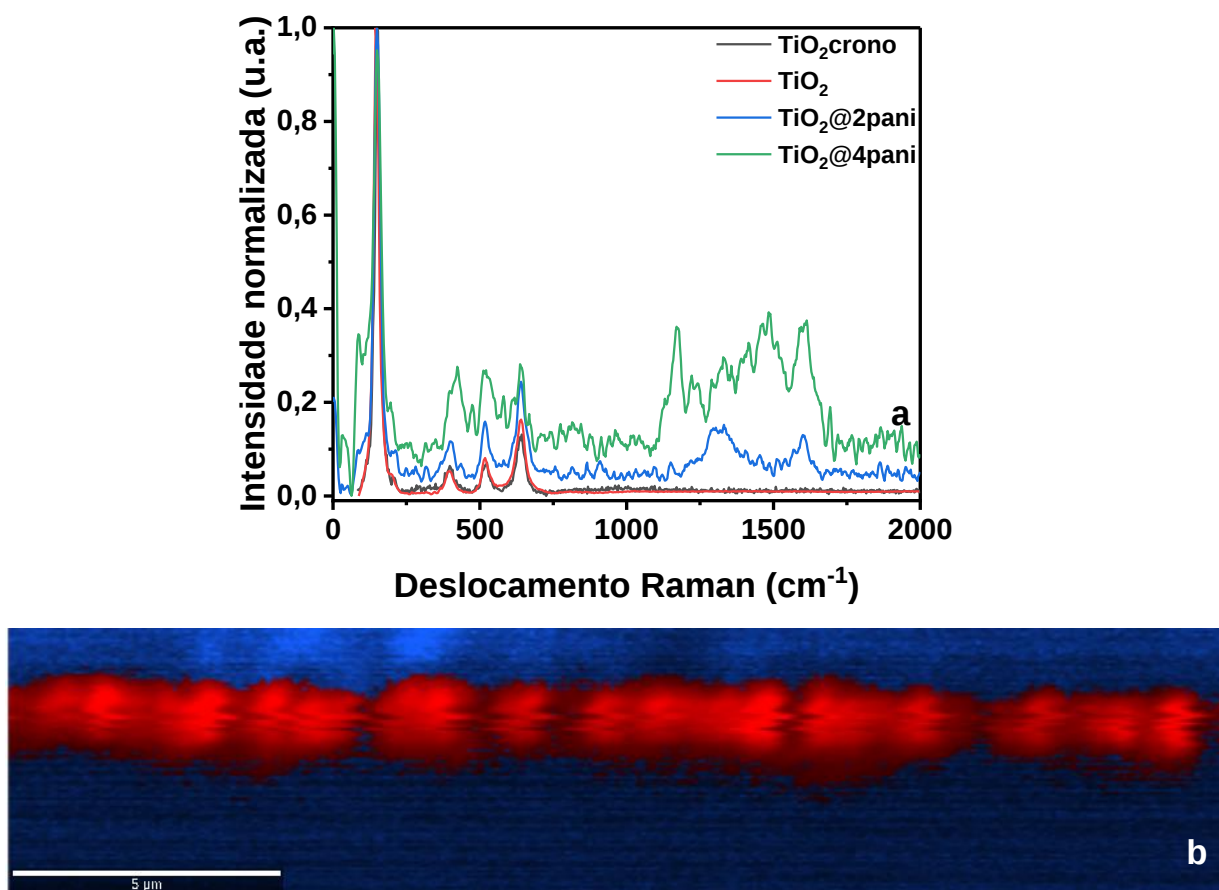
Figura 24 - Voltamogramas usando eletrólito com concentração de 0,025 mol. L⁻¹ de anilina, com 2 ciclos em duplicata (a, b) e 4 ciclos em duplicata (c,d).



Fonte: A autora (2022).

Fica claro que, apesar de existir uma discrepância no perfil das duplicatas, (quando comparadas as que possuem a mesma quantidade de ciclos), que esta diferença é pequena. O que indica que irregularidade da superfície da matriz nanotubular impacta na deposição do filme. Na Figura 25, tem-se o espectro Raman das amostras produzidas contando os ciclos a partir do início da polimerização e a imagem Raman em profundidade da amostra TiO₂@4pani.

Figura 25 - Espectro Raman das amostras de TiO_2 (a) e Imagem Raman em profundidade da amostra de $\text{TiO}_2@4\text{Pani}$



Fonte: A autora (2022).

A análise de Raman das amostras foi realizada com o intuito de comprovar a polimerização da anilina. Nota-se na Figura 25.a. que, não há indícios de que houve formação do filme de polianilina na amostra de TiO_2 que passou apenas pelo pré-tratamento de cronopotenciometria, visto que, o espectro formado possui o mesmo perfil da amostra de TiO_2 puro. Percebe-se também que, na amostra de $\text{TiO}_2@2\text{pani}$ que, tem-se tanto o perfil do TiO_2 , quanto picos na região de 1200-1700 nm que indicam a formação do polímero. Já para a amostra de $\text{TiO}_2@4\text{pani}$, pode se afirmar que houve formação do polímero entretanto, não é possível ver o perfil do TiO_2 em torno da região de 400-900 nm, o que indica que o filme de polianilina recobriu os nanotubos.

A imagem Raman da amostra $\text{TiO}_2@4\text{pani}$ apresentada na Figura 25.b foi gerada a partir vários espectros da amostra, já que cada pixel da imagem está

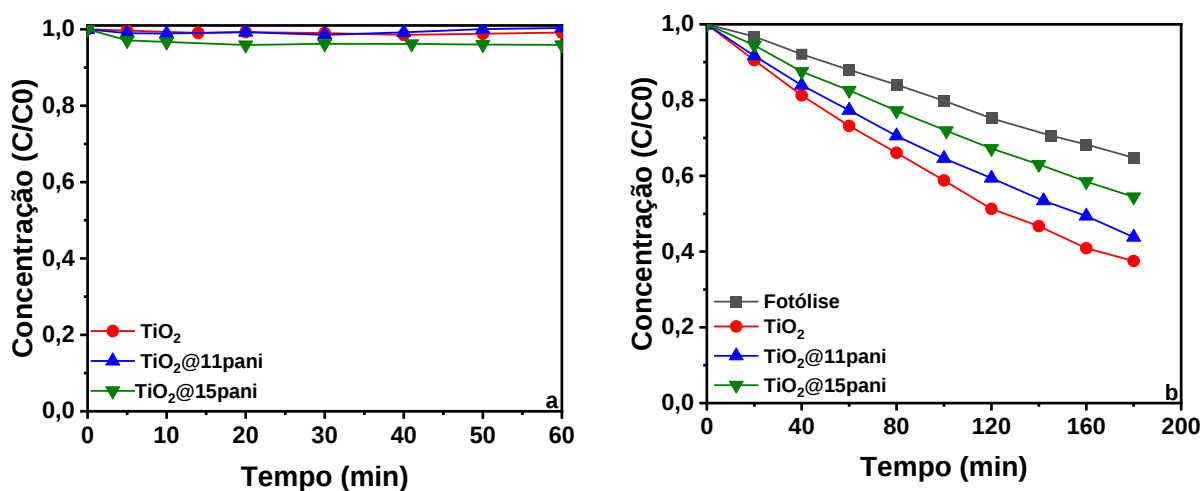
relacionado a um espectro Raman completo. Esta análise foi feita em profundidade, com o intuito de avaliar qualitativamente o perfil do filme de polianilina formado (MITSUTAKE; POPPI; BREITKREITZ, 2019; ZOUBIR, 2012). A imagem apresentada possui cores que não condizem com a realidade e foi renderizada com o propósito de enfatizar as características da amostra. Tanto que, a região em vermelho na imagem, é referente à polianilina e, indica-nos que o filme polimérico recobre toda a superfície dos nanotubos na região analisada.

5.3 FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE

Com a otimização do filme polimérico, foram feitos ensaios de fotodegradação com o propósito de avaliar a atividade fotocatalítica do material. Foi preparada, com água deionizada, uma solução estoque de 100 mg/L do corante azul de metileno para ser usada nas diluições da solução modelo utilizada na fotodegradação. A solução modelo de azul de metileno empregada em todos os ensaios de fotodegradação possuía a concentração de 15 mg/L. As amostras de TiO_2/Pani usadas nos experimentos foram sintetizadas na concentração de 0,025 mol. L⁻¹ de anilina.

Para quantificar a degradação do corante, foi utilizada a espectroscopia UV-Vis. Isso se justifica, pelo fato do cromóforo, a estrutura química do corante que é responsável pela cor, absorver na região do visível, o que permite sua identificação. O pico em 664 nm é referente à ligação dimetilamino, presente no cromóforo, e os cálculos do percentual de degradação levaram em consideração somente este pico. Na Figura 26, observam-se os resultados obtidos na adsorção e fotodegradação do azul de metileno na presença do nanocompósito TiO_2/Pani .

Figura 26 - Gráfico de adsorção (a) e fotodegradação (b) do corante azul de metileno na concentração de 15 mg/L frente às amostras de TiO_2 , TiO_2 com Pani em 11 e 15 ciclos (sem contar os ciclos após início da polimerização)



Fonte: A autora (2022).

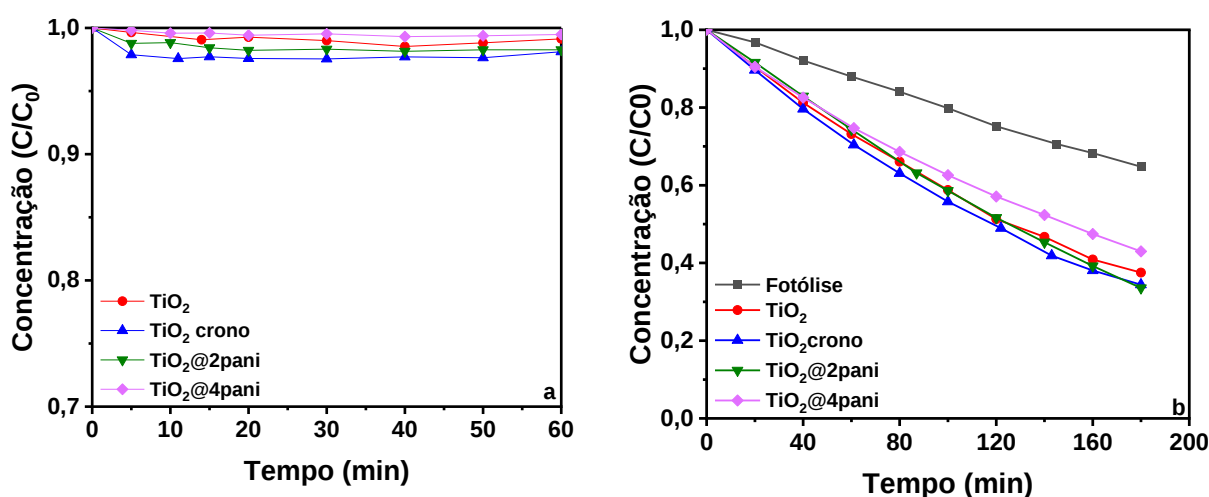
Observa-se na Figura 26.a, o gráfico de adsorção das amostras de TiO_2/Pani no sistema de fotodegradação. Sabendo da grande capacidade adsorptiva da polianilina devido a sua alta área superficial específica (BHANDARI, 2018), o ensaio de adsorção foi realizado durante 1 hora sob agitação, com o intuito de obter o intervalo de tempo necessário para atingir o equilíbrio adsorptivo. Como esperado, visto que a amostra com mais ciclos terá um filme polimérico mais espesso, o $\text{TiO}_2@15\text{pani}$ foi a amostra que mais adsorveu corante. Entretanto, a diferença do percentual de adsorção entre as amostras é menor que 3%, indicando que a presença da polianilina não teve grande impacto no processo adsorptivo. Nota-se também que, em vinte minutos os sistemas com polianilina entraram em equilíbrio adsorptivo.

Na Figura 26.b tem-se o gráfico de fotodegradação do azul de metileno frente as amostras de TiO_2 com polianilina. Observa-se no gráfico que, a fotólise da solução modelo do corante foi realizada com o propósito de avaliar o impacto que a exposição à luz solar simulada teria sobre a atividade fotocatalítica. Nota-se que a variação de concentração do corante após 180 min foi de cerca de 30%, o que indica uma influência significativa da fotólise na fotodegradação. Apesar disso, comparando as amostras de TiO_2 e polianilina, percebe-se que a amostra sem polianilina mostrou um melhor desempenho, uma melhor atividade fotocatalítica. Levando em

consideração que, os filmes formados nesse caso estavam sendo produzidos sem levar em consideração o início da polimerização para contabilizar a quantidade de ciclos, então se, por exemplo, a polimerização ocorresse no primeiro ciclo, a amostra $\text{TiO}_2@15\text{pani}$ passaria por 14 ciclos, produzindo assim um filme bastante espesso, visto que, quanto maior o número de ciclos, mais espesso será o filme depositado na superfície do substrato. E, quanto maior a espessura do filme de polianilina, pior será a fotodegradação, devido ao fato da polianilina estar impedindo a incidência de radiação eletromagnética no TiO_2 , servindo de barreira física e, dificultando a transferência de portadores de carga para o meio líquido.

Após contar os ciclos depois de iniciar a polimerização da anilina, foram realizados ensaios de fotodegradação com as amostras produzidas por esse processo. Assim, na Figura 27.a observa-se o gráfico de adsorção do corante enquanto que, na Figura 27.b tem-se o gráfico de fotodegradação.

Figura 27 - Gráfico de adsorção (a) e fotodegradação (b) do corante azul de metileno na concentração de 15 mg/L frente às amostras de TiO_2 , TiO_2 só com o pré-tratamento (crono) e com Pani em 2 e 4 ciclos



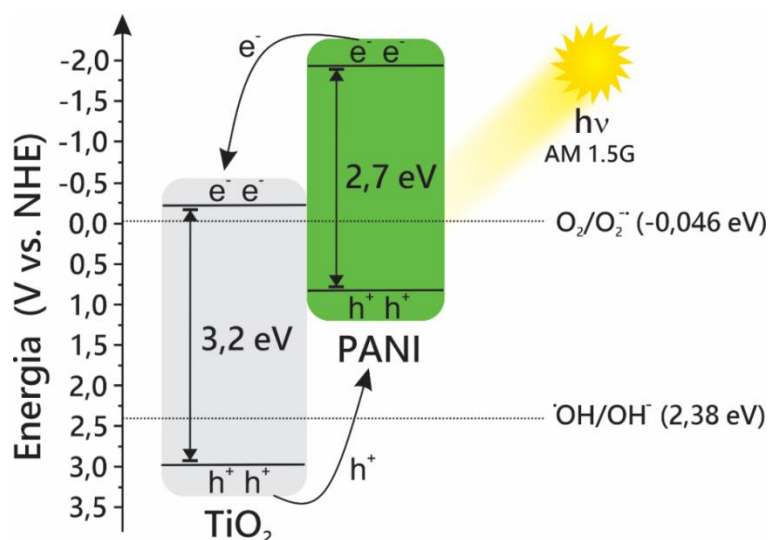
Fonte: A autora (2022).

A Figura 27.a mostra o gráfico de adsorção das amostras de TiO_2/Pani contando os ciclos a partir do início da polimerização no sistema de fotodegradação. Percebe-se que, apesar da presença da polianilina, a diferença percentual da adsorção entre as amostras é menor que 4%, o que indica o pequeno impacto do polímero no processo adsorptivo. Nota-se também que, depois dos primeiros 20 minutos, os sistemas de TiO_2/Pani entram em equilíbrio adsorptivo.

No gráfico de fotodegradação apresentado na Figura 27.b, observa-se que as amostras de TiO_2 puro, TiO_2 com pré-tratamento e $\text{TiO}_2@2\text{pani}$ obtiveram basicamente o mesmo resultado de fotodegradação, visto que a diferença entre estes não é estatisticamente significativo. Isso indica que, a adição da polianilina na matriz nanotubular de TiO_2 não impacta significativamente na fotodegradação do azul de metileno, apesar da amostra $\text{TiO}_2@2\text{Pani}$ ter removido aproximadamente 66% de corante frente a 62% da amostra de TiO_2 puro. Analisando o espectro Raman citado anteriormente e a imagem Raman, o fato da amostra $\text{TiO}_2@4\text{pani}$ ter fotodegradado menos corante que as outras amostras está dentro do esperado, visto que, em sua superfície os nanotubos estão recobertos por polianilina.

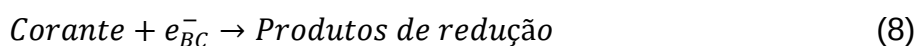
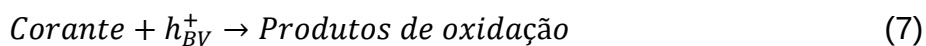
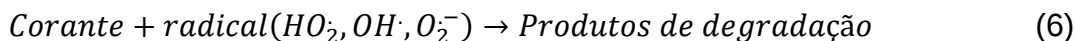
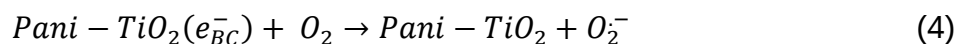
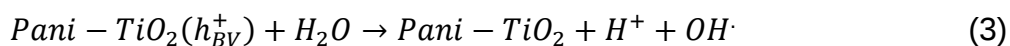
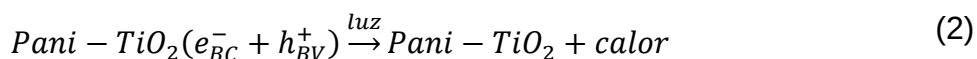
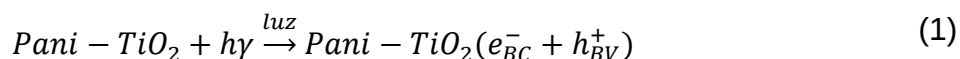
A eficiência do TiO_2 no processo de fotodegradação frente a fotólise se justifica pelo seu posicionamento de bandas. Quando os fótons emitidos pela lâmpada de xenônio incidem no TiO_2 , ocorre a formação do par elétron-buraco, sendo este o precursor do processo de fotodegradação. O fóton que incide no TiO_2 fornece energia para o elétron, excitando-o para a banda de condução e, devido a isso, é formado um buraco, uma lacuna eletrônica na banda de valência. Como consequência, os elétrons gerados formam o oxigênio singleto, enquanto os buracos produzem radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$). Estes radicais atacam os contaminantes presentes no meio reacional, o que leva a degradação destes (THAMBILYAGODAGE, 2021).

Figura 28 - Mecanismo da reação fotocatalítica do azul de metileno sob luz visível



Fonte: A autora (2022).

A inserção da polianilina na matriz de nanotubos de TiO_2 ocorreu devido ao efeito sinérgico existente entre eles (LIN *et al.*, 2012). A Figura 28 ilustra o mecanismo da reação fotocatalítica do azul de metileno sob luz visível utilizando o compósito TiO_2/Pani (MOLAPO *et al.*, 2012 ; AL-MAMUN *et al.*, 2019). O dióxido de titânio absorve majoritariamente na região do ultravioleta (UV) e, a adição da polianilina ampliaria a faixa de absorção de radiação eletromagnética, por absorver na faixa do visível. A absorção de radiação pela polianilina leva a transferência de elétrons do orbital HOMO para o LUMO e, em decorrência do posicionamento de bandas, os elétrons no orbital LUMO são transferidos para banda de condução do TiO_2 (1). Com isso, tem-se uma maior disponibilidade de elétrons e buracos, sendo estes responsáveis pela formação dos radicais hidroxila (3), oxigênio singlete (4) e peróxido (5), que provocam a degradação dos contaminantes (6) (SULOWSKA *et al.*, 2020). Deve-se levar em consideração também que, uma parcela dos elétrons excitados podem se recombinam com as lacunas, dissipando energia na forma de calor (2) e, que a fotocatalise ocorrer de forma direta, com o corante reagindo com os elétrons e lacunas gerados formando, respectivamente, produtos de redução (8) e oxidação (7) (JANGID *et al.*, 2021).



6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível realizar a produção de uma heterojunção de semicondutores entre nanotubos de TiO_2 e filmes finos de Pani, suportados em uma matriz de titânio, para a fotocatalise de contaminantes emergentes. Mediante ao método de anodização, foi produzida a matriz nanotubular de TiO_2 que, através da curva de densidade de corrente pelo tempo, pôde-se confirmar que houve a síntese dos nanotubos, devido ao perfil obtido corresponder ao que vem sendo reportado na literatura. No que se refere à produção da polianilina, foi possível sintetizar o polímero por intermédio do pré-tratamento eletroquímico no TiO_2 , pois, em virtude disso, houve a ativação da superfície nanotubular. Seguindo esse viés, foi avaliado o impacto da concentração da anilina na deposição do filme polimérico. Notou-se que, com altas concentrações de anilina, não se consegue controlar a espessura do filme obtido, ao passo que, com concentrações muito baixas, não é possível polimerizar a anilina em decorrência do gradiente de cargas existente no eletrólito. Além disso, percebeu-se também que, ao contar o número de ciclos a partir do momento em que se tiveram indícios da polimerização, isso acarreta numa maior reprodutibilidade na produção do compósito. Ademais, quanto a isso, foram realizadas caracterizações morfológicas e estruturais no nanomaterial obtido. Nesse tocante, através destas, confirmou-se a síntese tanto do TiO_2 quanto da polianilina, devido as bandas do Raman e FTIR que indicam as ligações inerentes às moléculas. Do mesmo modo, com essas análises, somado ao MEV, inferiu-se que a camada de polianilina formada estava espessa a tal ponto que recobriu os nanotubos, impedindo a incidência de fótons sobre a matriz nanotubular. Como consequência, a aplicação do nanocompósito produzido usado na fotodegradação do azul de metileno não foi eficiente. Dessa forma, levando em consideração os resultados obtidos, notou-se que o TiO_2 puro apresentou um melhor percentual de remoção comparado aos demais sistemas experimentais. Por fim, conforme supracitado, o resultado obtido não foi satisfatório, porquanto, apesar da união de materiais selecionados ser muito bem fundamentada na literatura, a estruturação escolhida para o compósito durante a realização da presente pesquisa ocasionou num impacto negativo na atividade fotocatalítica do material.

6.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Adicionalmente ao que foi relatado nesse projeto, pode-se sugerir algumas perspectivas quanto a trabalhos futuros. Seria interessante melhorar a superfície dos nanotubos de TiO_2 , em virtude da deposição dos filmes pois, nota-se a partir das imagens das amostras que a formação da polianilina no substrato é bastante irregular. Ademais se pode testar outros meios de utilizar esse material na forma suportada. Já na síntese do polímero, pode se reduzir a concentração do ácido sulfúrico, o que permitiria diminuir mais a concentração da anilina possibilitando o controle da espessura do filme. Avaliar o comportamento do material após 180 minutos no processo de fotodegradação. Fazer a análise de TOC para ver a eficiência do nanocompósito produzido relativo ao TiO_2 frente a mineralização do corante.

REFERÊNCIAS

ABIT, Perfil do setor. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**, 2022. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor> . Acesso em: 16 fev 2022

AGUILERA-GRANJA, F.; AGUILERA-DEL-TORO, R.H.; VOGEL, E.E.; CISTERNAS, E. TiO₂ nano-clusters adsorbed on surfaces: A density-functional-theoretic study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 150, p. 109716, Mar. 2021. DOI 10.1016/j.jpcs.2020.109716. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369720313007>.

AL-MAMUN, M.R.; KADER, S.; ISLAM, M.S.; KHAN, M.Z.H. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 7, no. 5, p. 103248, Oct. 2019. DOI 10.1016/j.jece.2019.103248. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343719303719>.

AL-TOHAMY, R.; ALI, S. S.; LI, F.; OKASHA, K. M.; MAHMOUD, Y. A.-G.; ELSAMAHY, T.; JIAO, H.; FU, Y.; SUN, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, vol. 231, p. 113160, Feb. 2022. DOI 10.1016/j.ecoenv.2021.113160. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651321012720>.

ALLEN, N. S.; MAHDJOUR, N.; VISHNYAKOV, V.; KELLY, P. J.; KRIEK, R. J. The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂). **Polymer Degradation and Stability**, vol. 150, p. 31–36, Apr. 2018. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.008. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014139101830051X>.

AMETA, R.; SOLANKI, M. S.; BENJAMIN, S.; AMETA, S. C. Photocatalysis.

Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. [S. I.]: Elsevier, 2018. p. 135–175. DOI 10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128104996000061>.

AMETA, S. C. Introduction. **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment.** [S. I.]: Elsevier, 2018. p. 1–12. DOI 10.1016/B978-0-12-810499-6.00001-2. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128104996000012>.

ANANDHA PRIYA, B.; SIVAKUMAR, T.; VENKATESWARI, P. Construction of MoS₂ nanoparticles incorporated TiO₂ nanosheets heterojunction photocatalyst for enhanced visible light driven hydrogen production. **Inorganic Chemistry Communications**, vol. 136, p. 109118, Feb. 2022. DOI 10.1016/j.inoche.2021.109118. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387700321006730>.

APOLINÁRIO, A.; QUITÉRIO, P.; SOUSA, C. T.; VENTURA, J.; SOUSA, J. B.; ANDRADE, L.; MENDES, A. M.; ARAÚJO, J. P. Modeling the Growth Kinetics of Anodic TiO₂ Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, vol. 6, no. 5, p. 845–851, 5 Mar. 2015. DOI 10.1021/jz502380b. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz502380b>.

ARDANI, M. R.; PANG, A. L.; PAL, U.; ZHENG, R.; ARSAD, A.; HAMZAH, A. A.; AHMADIPOUR, M. Ultrasonic-assisted polyaniline-multiwall carbon nanotube photocatalyst for efficient photodegradation of organic pollutants. **Journal of Water Process Engineering**, vol. 46, p. 102557, Apr. 2022. DOI 10.1016/j.jwpe.2021.102557. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714421006449>.

BAUR, J. E. Diffusion Coefficients. **Handbook of Electrochemistry.** [S. I.]: Elsevier, 2007. p. 829–848. DOI 10.1016/B978-044451958-0.50036-7. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444519580500367>.

BENCHERIF, H.; DEHIMI, L.; MAHSAR, N.; KOURICHE, E.; PEZZIMENTI, F.

Modeling and optimization of CZTS kesterite solar cells using TiO₂ as efficient electron transport layer. **Materials Science and Engineering: B**, vol. 276, p. 115574, Feb. 2022. DOI 10.1016/j.mseb.2021.115574. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510721005286>.

BENJWAL, P.; KAR, K. K. Removal of methylene blue from wastewater under a low power irradiation source by Zn, Mn co-doped TiO₂ photocatalysts. **RSC Advances**, vol. 5, no. 119, p. 98166–98176, 2015. DOI 10.1039/C5RA19353B. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA19353B>.

BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, vol. 115, p. 107891, May 2020. DOI 10.1016/j.inoche.2020.107891. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387700320300587>.

BERRADI, M.; HSISSOU, R.; KHUDHAIR, M.; ASSOUAG, M.; CHERKAOU, O.; EL BACHIRI, A.; EL HARFI, A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, vol. 5, no. 11, p. e02711, Nov. 2019. DOI 10.1016/j.heliyon.2019.e02711. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405844019363716>.

BHANDARI, S. Polyaniline. **Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites**. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 23–60. DOI 10.1016/B978-0-12-809551-5.00002-3. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128095515000023>.

BOYLESTAD, R. L.; NASHELSKY, L. **Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos**. 11^a. ed. Rio de Janeiro: Prentice-Hall do Brasil LTDA, 2013.

BRASIL. Leis, decretos etc. Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Diário Oficial da União, 2011. [Acesso em: 2022 fev.26]. Disponível em: <

https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_a_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf >

BREDAS, J. L.; STREET, G. B.. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, vol. 18, no. 10, p. 309–315, 1 Oct. 1985. DOI 10.1021/ar00118a005. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar00118a005>.

BURNETT, A. O "ponto de mutação" da Sulanca no agreste de Pernambuco. *História Oral*, [S. l.], v. 17, n. 2, p. 153–171, 2014. Available at: <https://www.revista.historiaoral.org.br/index.php/rho/article/view/408>.

BUSSAB, W.; MORETTIN, P. **Estatística Básica**. 6ª ed. São Paulo: Editora Saraiva, 2010.

CAGLAR, M.; ILICAN, S.; CAGLAR, Y.; ŞAHİN, Y.; YAKUPHANOĞLU, F.; HÜR, D. A spectroelectrochemical study on single-oscillator model and optical constants of sulfonated polyaniline film. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 71, no. 2, p. 621–627, Nov. 2008. DOI 10.1016/j.saa.2008.01.022. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142508000711>.

CALLISTER JR., D. W.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and engineering: an introduction*. 10ª ed. John Wiley & Sons, 2018.

CAMARGO, F. **Fatores que influenciam a resolução em energia na espectrometria de partículas alfa com diodos de Si**. 2005. 124 f. Dissertação (mestrado)-Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2005.

CHAIRUNGSRI, W.; SUBKOMKAEW, A.; KIJJANAPANICH, P.; CHIMUPALA, Y. Direct dye wastewater photocatalysis using immobilized titanium dioxide on fixed substrate. **Chemosphere**, vol. 286, p. 131762, Jan. 2022. DOI

10.1016/j.chemosphere.2021.131762. Available at:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653521022347>.

CHALLAGULLA, S.; TARAFDER, K.; GANESAN, R.; ROY, S. Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO₂. **Scientific Reports**, vol. 7, no. 1, p. 8783, 18 Dec. 2017. DOI 10.1038/s41598-017-08599-2. Available at: <http://www.nature.com/articles/s41598-017-08599-2>.

CHAUHAN, N. P. S.; MOZAFARI, M. Polyaniline: An introduction and overview. **Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline**. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 1–15. DOI 10.1016/B978-0-12-817915-4.00001-4. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128179154000014>.

CHAVES, J.M.; ESCADA, A.L.A.; RODRIGUES, A.D.; ALVES CLARO, A.P.R. Characterization of the structure, thermal stability and wettability of the TiO₂ nanotubes growth on the Ti–7.5Mo alloy surface. **Applied Surface Science**, vol. 370, p. 76–82, May 2016. DOI 10.1016/j.apsusc.2016.02.017. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433216301647>.

CHONG, B.; YU, D.; JIN, R.; WANG, Y.; LI, D.; SONG, Y.; GAO, M.; ZHU, X. Theoretical derivation of anodizing current and comparison between fitted curves and measured curves under different conditions. **Nanotechnology**, vol. 26, no. 14, p. 145603, 7 Apr. 2015. DOI 10.1088/0957-4484/26/14/145603. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/26/14/145603>.

COLOUR INDEX, 2022. Disponível em: <https://colour-index.com/>. Acesso em 15 fev 2022.

COOPER, P. **Colour in dyehouse effluent**. [S. l.: s. n.], 1995.

DAS, J.; VELUSAMY, P. Catalytic reduction of methylene blue using biogenic gold nanoparticles from *Sesbania grandiflora* L. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 45, no. 5, p. 2280–2285, Sep. 2014. DOI

10.1016/j.jtice.2014.04.005. Available at:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107014001102>.

DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. **Catalysts**, vol. 3, no. 1, p. 36–73, 18 Jan. 2013. DOI 10.3390/catal3010036. Available at: <http://www.mdpi.com/2073-4344/3/1/36>.

DIN, M. I.; KHALID, R.; NAJEEB, J.; HUSSAIN, Z. Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. **Journal of Cleaner Production**, vol. 298, p. 126567, May 2021. DOI 10.1016/j.jclepro.2021.126567. Available at:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652621007873>.

EFTEKHARI, Ali (Ed.). **Nanostructured Conductive Polymers**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. DOI 10.1002/9780470661338. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470661338>.

FEAST, W.J.; TSIBOUKLIS, J.; POUWER, K.L.; GROENENDAAL, L.; MEIJER, E.W. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. **Polymer**, vol. 37, no. 22, p. 5017–5047, Oct. 1996. DOI 10.1016/0032-3861(96)00439-9. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386196004399>.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, vol. 59, no. 352, p. 620–632, Dec. 2013. DOI 10.1590/S0366-69132013000400020. Available at: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132013000400020&lng=pt&tlng=pt.

FERNANDES, J. A.; MIGOWSKI, P.; FABRIM, Z.; FEIL, A. F.; ROSA, Guilherme; KHAN, S.; MACHADO, G. J.; FICHTNER, P. F. P.; TEIXEIRA, S. R.; SANTOS, M. J. L.; DUPONT, J. TiO₂ nanotubes sensitized with CdSe via RF magnetron sputtering for photoelectrochemical applications under visible light irradiation. **Phys. Chem.**

Chem. Phys., vol. 16, no. 19, p. 9148–9153, 2014. DOI 10.1039/C4CP00361F. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CP00361F>.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, vol. 238, no. 5358, p. 37–38, Jul. 1972. DOI 10.1038/238037a0. Available at: <https://www.nature.com/articles/238037a0>.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, vol. 9, no. 5–6, p. 750–760, May 2006. DOI 10.1016/j.crci.2005.02.055. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1631074805003036>.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Moda Palavra e-Periódico**, v. 8, n. 15, p. 953-971, 2004. Available at: <https://www.redalyc.org/pdf/5140/514051496008.pdf>

GAO, N.; ZHOU, Y.; FAN, M.; XU, H.; CHEN, Y.; SHEN, S. Promoting effect and role of alkaline earth metal added to ZrO₂-TiO₂-supported CeO₂ for dichloromethane oxidation. **Chemical Engineering Journal**, vol. 396, p. 125193, Sep. 2020. DOI 10.1016/j.cej.2020.125193. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894720311852>.

GARG, A.; CHOPRA, L.. Dye Waste: A significant environmental hazard. **Materials Today: Proceedings**, vol. 48, p. 1310–1315, 2022. DOI 10.1016/j.matpr.2021.09.003. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785321057886>.

GAYA, U. I. Principles of Heterogeneous Photocatalysis. **Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. p. 1–41. DOI 10.1007/978-94-007-7775-0_1. Available at: http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-7775-0_1.

GE, X.; REN, C.; DING, Y.; CHEN, G.; LU, X.; WANG, K.; REN, F.; YANG, M.;

WANG, Z.; LI, J.; AN, X.; QIAN, B.; LENG, Y.. Micro/nano-structured TiO₂ surface with dual-functional antibacterial effects for biomedical applications. **Bioactive Materials**, vol. 4, p. 346–357, Dec. 2019. DOI 10.1016/j.bioactmat.2019.10.006. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2452199X19300520>.

GENIÈS, E.M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**, vol. 36, no. 2, p. 139–182, Jun. 1990. DOI 10.1016/0379-6779(90)90050-U. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037967799090050U>.

GRČIĆ, I.; PAPIĆ, S.; MESEC, D.; KOPRIVANAC, N.; VUJEVIĆ, D. The kinetics and efficiency of UV assisted advanced oxidation of various types of commercial organic dyes in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 273, p. 49–58, Jan. 2014. DOI 10.1016/j.jphotochem.2013.09.009. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603013004206>.

GRIFFITHS, D. **Introduction to Electrodynamics**. 3^a ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999

GU, W.; ZHANG, H.; CHEN, C.; ZHANG, J. Study on the design of ZnO/PANI composites and the mechanism of enhanced humidity sensing properties. **Current Applied Physics**, vol. 34, p. 112–121, Feb. 2022. DOI 10.1016/j.cap.2021.11.013. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1567173921002777>.

GUO, N.; LIANG, Y.; LAN, S.; LIU, L.; ZHANG, J.; JI, G.; GAN, S. Microscale Hierarchical Three-Dimensional Flowerlike TiO₂ /PANI Composite: Synthesis, Characterization, and Its Remarkable Photocatalytic Activity on Organic Dyes under UV-Light and Sunlight Irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 118, no. 32, p. 18343–18355, 14 Aug. 2014. DOI 10.1021/jp5044927. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp5044927>.

GVOZDENOVIC, M.; JUGOVIC, B.; STEVANOVIC, J.; GRGUR, B. Electrochemical synthesis of electroconducting polymers. **Hemijška industrija**, vol. 68, no. 6, p. 673–

684, 2014. DOI 10.2298/HEMIND131122008G. Available at: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0367-598X1400008G>.

HASANBEIGI, A.; PRICE, L.. A review of energy use and energy efficiency technologies for the textile industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 16, no. 6, p. 3648–3665, Aug. 2012. DOI 10.1016/j.rser.2012.03.029. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032112002122>.

HE, J.; KUMAR, A.; KHAN, M.; LO, I. M.C. Critical review of photocatalytic disinfection of bacteria: from noble metals- and carbon nanomaterials-TiO₂ composites to challenges of water characteristics and strategic solutions. **Science of The Total Environment**, vol. 758, p. 143953, Mar. 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.143953. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969720374842>.

HORTI, N.C.; KAMATAGI, M.D.; PATIL, N.R.; NATARAJ, S.K.; SANNAIKAR, M.S.; INAMDAR, S.R. Synthesis and photoluminescence properties of titanium oxide (TiO₂) nanoparticles: Effect of calcination temperature. **Optik**, vol. 194, p. 163070, Oct. 2019. DOI 10.1016/j.ijleo.2019.163070. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030402619309477>.

HOU, X.; LI, Z.; FAN, L.; YUAN, J.; LUND, P. D.; LI, Y. Effect of Ti foil size on the micro sizes of anodic TiO₂ nanotube array and photoelectrochemical water splitting performance. **Chemical Engineering Journal**, vol. 425, p. 131415, Dec. 2021. DOI 10.1016/j.cej.2021.131415. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589472102996X>.

HUANG, D.; LU, Z.; XU, Q.; LIU, X.; YI, W.; GAO, J.; CHEN, Z.; WANG, X.; FU, Xiaoyi. TiO₂ nanoflowers@Au@MnO₂ core-shell composite based on modified Ti foil for flexible supercapacitor electrode. **Electrochimica Acta**, vol. 407, p. 139866, Mar. 2022. DOI 10.1016/j.electacta.2022.139866. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001346862200038X>.

HUANG, W.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, vol. 82, no. 8, p. 2385, 1986. DOI 10.1039/f19868202385. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=f19868202385>.

HUNG, C.; WEN, T.; WEI, Y. Site-selective deposition of ultra-fine Au nanoparticles on polyaniline nanofibers for H₂O₂ sensing. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 122, no. 2–3, p. 392–396, Aug. 2010. DOI 10.1016/j.matchemphys.2010.03.012. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058410002038>.

IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, vol. 3, no. 1, p. 189–218, 1 Mar. 2013. DOI 10.3390/catal3010189. Available at: <http://www.mdpi.com/2073-4344/3/1/189>.

ISENMANN, A. F. **Corantes**. 2^a ed. Timóteo: CEFET, 2014.

IUPAC. Insulators. **IUPAC**, 2022. Disponível em: <https://iupac.org/materialschemistryedu/computing/insulators/#:~:text=An%20insulator%20is%20a%20material,and%20create%20an%20electrical%20curren>. Acesso em: 27 fev. 2022

JAGMINAS, A; BALČIŪNAITĖ, A; NIAURA, G; TAMAŠAUSKAITĖ-TAMAŠIŪNAITĖ, L. Electrochemical synthesis and characterisation of polyaniline in TiO₂ nanotubes. **Transactions of the IMF**, vol. 90, no. 6, p. 311–315, 12 Nov. 2012. DOI 10.1179/0020296712Z.000000000056. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/0020296712Z.000000000056>.

JANGID, N. K.; JADOUN, S.; YADAV, A.; SRIVASTAVA, M.; KAUR, N. Polyaniline-TiO₂-based photocatalysts for dyes degradation. **Polymer Bulletin**, vol. 78, no. 8, p. 4743–4777, 7 Aug. 2021. DOI 10.1007/s00289-020-03318-w. Available at: <https://link.springer.com/10.1007/s00289-020-03318-w>.

KANDIEL, T. A.; FELDHOFF, A.; ROBBEN, L.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. **Chemistry of Materials**, vol. 22, no. 6, p. 2050–2060, 23 Mar. 2010. DOI 10.1021/cm903472p. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm903472p>.

KAR, P.. **Doping in Conjugated Polymers**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013. DOI 10.1002/9781118816639. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781118816639>.

KHAN, S.; NAUSHAD, M.; GOVARTHANAN, M.; IQBAL, J.; ALFADUL, S. M. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. **Environmental Research**, vol. 207, p. 112609, May 2022. DOI 10.1016/j.envres.2021.112609. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935121019101>.

KORENT, A.; ŽAGAR SODERŽNIK, K.; ŠTURM, S.; ŽUŽEK ROŽMAN, K. A Correlative Study of Polyaniline Electropolymerization and its Electrochromic Behavior. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 167, no. 10, p. 106504, 6 Jan. 2020. DOI 10.1149/1945-7111/ab9929. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ab9929>.

KRAEUTLER, B.; BARD, A. J. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Saturated Carboxylic Acids on TiO₂ Powder. Decarboxylative Route to Alkanes. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 100, no. 19, p. 5985–5992, 1978. .

KUBACKA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; COLÓN, G. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. **Chemical Reviews**, vol. 112, no. 3, p. 1555–1614, 14 Mar. 2012. DOI 10.1021/cr100454n. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr100454n>.

KUMAR, S.; DHALIWAL, A.S. Cyclic Voltammetry Synthesis of Polyaniline as Supercapacitors Electrode. **Materials Today: Proceedings**, vol. 21, p. 1833–1839,

2020. DOI 10.1016/j.matpr.2020.01.238. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785320303047>.

LALLIANSANGA; TIWARI, D.; LEE, S.; KIM, D.. Photocatalytic degradation of amoxicillin and tetracycline by template synthesized nano-structured Ce³⁺@TiO₂ thin film catalyst. **Environmental Research**, vol. 210, p. 112914, Jul. 2022. DOI 10.1016/j.envres.2022.112914. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935122002419>.

LANDMANN, M; RAULS, E; SCHMIDT, W G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 24, no. 19, p. 195503, 16 May 2012. DOI 10.1088/0953-8984/24/19/195503. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/24/19/195503>.

LANGLEY, A. **The Industrial Revolution**. New York: Viking, 1994

LEITE FILHO, V. F. **Eletropolimerização e caracterização de polianilina com incorporação de nanopartículas de TiO₂ a diferentes pHs** . 2015. 94f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Programa de Pós-graduação em Ciências, Ouro Preto, 2015.

LETHEBY, H. XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. **J. Chem. Soc.**, vol. 15, p. 161–163, 1862. DOI 10.1039/JS8621500161. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=JS8621500161>.

LI, C.; XU, J.; XU, Q.; XUE, G.; YU, H.; WANG, X.; LU, J.; CUI, G.; GU, G. Synthesis of Ti₃C₂ MXene@PANI composites for excellent anticorrosion performance of waterborne epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, vol. 165, p. 106673, Apr. 2022. DOI 10.1016/j.porgcoat.2021.106673. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944021005440>.

LIN, Y.; LI, D.; HU, J.; XIAO, G.; WANG, J.; LI, W.; FU, X. Highly Efficient

Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants by PANI-Modified TiO₂ Composite. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 116, no. 9, p. 5764–5772, 8 Mar. 2012. DOI 10.1021/jp211222w. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp211222w>.

MA, J.; DAI, J.; DUAN, Y.; ZHANG, J.; QIANG, L.; XUE, J. Fabrication of PANI-TiO₂/rGO hybrid composites for enhanced photocatalysis of pollutant removal and hydrogen production. **Renewable Energy**, vol. 156, p. 1008–1018, Aug. 2020. DOI 10.1016/j.renene.2020.04.104. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148120306364>.

MACDIARMID, A. G.; MU, S.; SOMASIRI, N. L.D.; WU, W. Electrochemical Characteristics of “Polyaniline” Cathodes and Anodes in Aqueous Electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, vol. 121, no. 1–4, p. 187–190, 20 Mar. 1985. DOI 10.1080/00268948508074859. Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00268948508074859>.

MADHUSUDAN REDDY, K; MANORAMA, S. V; RAMACHANDRA REDDY, A. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 78, no. 1, p. 239–245, Feb. 2003. DOI 10.1016/S0254-0584(02)00343-7. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058402003437>.

MALDONADO-LARIOS, L.; MAYEN-MONDRAGÓN, R.; MARTÍNEZ-OROZCO, R.D.; PÁRAMO-GARCÍA, U.; GALLARDO-RIVAS, N.V.; GARCÍA-ALAMILLA, R. Electrochemically-assisted fabrication of titanium-dioxide/polyaniline nanocomposite films for the electroremediation of congo red in aqueous effluents. **Synthetic Metals**, vol. 268, p. 116464, Oct. 2020. DOI 10.1016/j.synthmet.2020.116464. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677920301302>.

MATHPAL, M. C.; TRIPATHI, A. K.; SINGH, M. K.; GAIROLA, S.P.; PANDEY, S.N.; AGARWAL, Arvind. Effect of annealing temperature on Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, vol. 555, p. 182–186, Jan. 2013. DOI 10.1016/j.cplett.2012.10.082. Available at:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000926141201281X>.

MAŽEIKIENĖ, R.; NIAURA, G.; MALINAUSKAS, A. Study of redox and protonation processes of polyaniline by the differential multiwavelength Raman spectroelectrochemistry. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 221, p. 117147, Oct. 2019. DOI 10.1016/j.saa.2019.117147. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142519305372>.

MENDES, C. R.; DILARRI, G.; PELEGRINI, R. T. Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. **Matéria (Rio de Janeiro)**, vol. 20, no. 4, p. 898–908, Dec. 2015. DOI 10.1590/S1517-707620150004.0095. Available at: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762015000400898&lng=pt&tlng=pt.

MERANGMENLA; NAYAK, B.; BARUAH, S.; PUZARI, A. 1D copper (II) based coordination polymer/PANI composite fabrication for enhanced photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 427, p. 113803, May 2022. DOI 10.1016/j.jphotochem.2022.113803. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603022000351>.

MITSUTAKE, Hery; POPPI, Ronei; BREITKREITZ, Márcia. Raman Imaging Spectroscopy: History, Fundamentals and Current Scenario of the Technique. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2019. DOI 10.21577/0103-5053.20190116. Available at: http://jbcs.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=5621&nomeArquivo=2019-0169RV_BrazWoman.pdf.

MIYOSHI, A.; NISHIOKA, S.; MAEDA, K. Water Splitting on Rutile TiO₂ -Based Photocatalysts. **Chemistry – A European Journal**, vol. 24, no. 69, p. 18204–18219, 10 Dec. 2018. DOI 10.1002/chem.201800799. Available at:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201800799>.

MOLAPO, K. M., NDANGILI, P. M., AJAYI, R. F., MBAMBISA, G., MAILU, S. M., NJOMO, N., MASIKINI, M., BAKER, P., IWUOHA, E. I. Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline. **International Journal of Electrochemical Science**. v.7, pg 11859 - 11875. 2012.

MONFARED, A. H.; JAMSHIDI, M. Effects of photocatalytic activity of nano TiO₂ and PAni/TiO₂ nanocomposite on the physical/mechanical performances of acrylic pseudo paints. **Progress in Organic Coatings**, vol. 136, p. 105300, Nov. 2019. DOI 10.1016/j.porgcoat.2019.105300. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944018307975>.

MONTAGNER, C.C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, 11 Jul. 2017. DOI 10.21577/0100-4042.20170091. Available at: http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=6640&nomeArquivo=RV20170146.pdf.

MORAES, N. P. **Fotocatálise heterogênea na degradação de poluentes orgânicos utilizando catalisador híbrido de óxido de zinco-xerogel de carbono**. 2019. 125 f. Dissertação- Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2019.

MORTIMER, R. J. Spectroelectrochemistry, Methods and Instrumentation. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. [S. l.]: Elsevier, 2017. p. 172–177. DOI 10.1016/B978-0-12-803224-4.00289-2. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128032244002892>.

MOYA, J. R. G. **Nanotubos de TiO₂ sensibilizados com Quantum Dots de CdS e suas aplicações para a geração de hidrogênio mediante fotocatalise e**

fotoeletrocatalise. 112f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.)

MUJAWAR, S. H.; AMBADE, S. B.; BATTUMUR, T.; AMBADE, R. B.; LEE, S. Electropolymerization of polyaniline on titanium oxide nanotubes for supercapacitor application. **Electrochimica Acta**, vol. 56, no. 12, p. 4462–4466, Apr. 2011. DOI 10.1016/j.electacta.2011.02.043. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468611002581>.

NEUBERT, S.; PLISZKA, D.; THAVASI, V.; WINTERMANTEL, E.; RAMAKRISHNA, S. Conductive electrospun PANi-PEO/TiO₂ fibrous membrane for photo catalysis. **Materials Science and Engineering: B**, vol. 176, no. 8, p. 640–646, May 2011. DOI 10.1016/j.mseb.2011.02.007. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510711000717>.

OLIVEIRA, G. L. **Síntese de TiO₂ com diferentes características físicas e químicas e sua aplicação como fotocatalisador no tratamento de efluentes.** 2018 80f. Dissertação (mestrado)- Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo, 2018.

PADILLA, R. M. A. **ESTUDO DE TRANSPORTE DE CARGA DE POLÍMEROS DE POLIANILINA.** 2011. PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, Brazil, 2011. DOI 10.17771/PUCRio.acad.18472. Available at: http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=18472@1.

PARAMASIVAM, I.; JHA, H.; LIU, N.; SCHMUKI, P. A review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures. **Small**, vol. 8, no. 20, p. 3073–3103, 2012. <https://doi.org/10.1002/smll.201200564>.

PISMENSKAIA, N.; SISTAT, P.; HUGUET, P.; NIKONENKO, V.; POURCELLY, G. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, vol. 228, no. 1, p. 65–76, Jan. 2004.

DOI 10.1016/j.memsci.2003.09.012. Available at:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738803004599>.

Polo de Confecções conta com publicação mensal sobre a conjuntura econômica do setor. **Folha de Pernambuco**, 2022. Disponível em :
 <<https://www.folhape.com.br/economia/polo-de-confeccoes-counta-com-publicacao-mensal-sobre-a-conjuntura/211399/>>. Acesso em: 12 fev. 2022

PRIYADARSHI, R.; EZATI, P.; RHIM, J. Recent Advances in Intelligent Food Packaging Applications Using Natural Food Colorants. **ACS Food Science & Technology**, vol. 1, no. 2, p. 124–138, 19 Mar. 2021. DOI 10.1021/acsfoodscitech.0c00039. Available at:
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsfoodscitech.0c00039>.

RAN, F.; TAN, Y. Polyaniline-Based Composites and Nanocomposites. **Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites**. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 175–208. DOI 10.1016/B978-0-12-809551-5.00007-2. Available at:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128095515000072>.

REGONINI, D.; BOWEN, C. R.; JAROENWORALUCK, A.; STEVENS, R. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering R: Reports**, vol. 74, no. 12, p. 377–406, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001>.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos**. [S.l.]: Casa do Pão Editora, 2005

ROUTOULA, E.; PATWARDHAN, S. V. Degradation of Anthraquinone Dyes from Effluents: A Review Focusing on Enzymatic Dye Degradation with Industrial Potential. **Environmental Science & Technology**, vol. 54, no. 2, p. 647–664, 21 Jan. 2020. DOI 10.1021/acs.est.9b03737. Available at:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.9b03737>.

ROY, A.; MUKHOPADHYAY, S.; DEVI, P. S.; SUNDARAM, S. Polyaniline-Layered Rutile TiO₂ Nanorods as Alternative Photoanode in Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Omega**, vol. 4, no. 1, p. 1130–1138, 31 Jan. 2019. DOI 10.1021/acsomega.8b02628. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.8b02628>.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 50, no. 13, p. 2904–2939, 21 Mar. 2011. DOI 10.1002/anie.201001374. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201001374>.

SANITO, R. C.; YEH, T.; YOU, S.; WANG, Y. Novel TiO₂PANI composites as a disinfectant for the elimination of Escherichia coli and Staphylococcus aureus in aquaculture water. **Environmental Technology & Innovation**, vol. 22, p. 101502, May 2021. DOI 10.1016/j.eti.2021.101502. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352186421001504>.

SAPURINA, I.Y...; SHISHOV, M.A. Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures. **New Polymers for Special Applications**. [S. l.]: InTech, 2012. DOI 10.5772/48758. Available at: <http://www.intechopen.com/books/new-polymers-for-special-applications/oxidative-polymerization-of-aniline-molecular-synthesis-of-polyaniline-and-the-formation-of-supramol>.

SANTOS, E. O. **Caracterização, biodegradabilidade e tratabilidade do efluente de uma lavanderia industrial**. 2006. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

SANTOS, J. M. **Nanotubos de TiO₂ sensibilizados por nanopartículas de Ag e Au para produção de H₂ por fotocatalise da H₂O**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciências dos materiais. Universidade Federal de

Pernambuco, Recife, 2018.

SCHOLZ, F.; BOND, A.M.; COMPTON, R.G.; FIEDLER, D.A.; INZELT, G.; KAHLERT, H.; KOMORSKY-LOVRIĆ, Š.; LOHSE, H.; LOVRIĆ, M.; MARKEN, F.; NEUDECK, A.; RETTER, U.; SCHOLZ, F.; STOJEK, Z. (Eds.). **Electroanalytical Methods**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. DOI 10.1007/978-3-642-02915-8. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-02915-8>.

ŠEDĚNKOVÁ, I.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 93, no. 12, p. 2147–2157, Dec. 2008. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2008.08.007. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391008002760>.

SEIF, A. M.; NIKFARJAM, A.; HAJGHASSEM, H. UV enhanced ammonia gas sensing properties of PANI/TiO₂ core-shell nanofibers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, vol. 298, p. 126906, Nov. 2019. DOI 10.1016/j.snb.2019.126906. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400519311050>.

SENNIK, E.; KILINC, N.; OZTURK, Z. Z. Electrical and VOC sensing properties of anatase and rutile TiO₂ nanotubes. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 616, p. 89–96, Dec. 2014. DOI 10.1016/j.jallcom.2014.07.097. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838814016879>.

SHAH, S. J.; KHAN, A.; NAZ, N.; ISMAIL, A.; ZAHID, M.; KHAN, M.; AWAIS; ISMAIL, M.; BAKHTIAR, S.; KHAN, I.; AHMAD, B.; ALI, N.; ZADA, A.; ALI, S. Synthesis of CoCrFeO₄-chitosan beads sun-light-driven photocatalyst with well recycling for efficiently degrading high-concentration dyes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 236, p. 118314, Aug. 2020. DOI 10.1016/j.saa.2020.118314. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142520302924>.

SHARMA, J.; SHARMA, S.; SONI, V. Classification and impact of synthetic textile

dyes on Aquatic Flora: A review. **Regional Studies in Marine Science**, vol. 45, p. 101802, Jun. 2021. DOI 10.1016/j.rsma.2021.101802. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352485521001948>

SHINDE, V. S.; KAPADNIS, K. H.; PATIL, A. P.; KOLI, P. B.. Designing of LaCrO₃ – TiO₂ nanocomposites p: n heterojunction-based sensor material for the selective detection of volatile petrol vapors (PV) and CO₂ gas vapors. **Journal of the Indian Chemical Society**, vol. 99, no. 3, p. 100367, Mar. 2022. DOI 10.1016/j.jics.2022.100367. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019452222000292>.

SONG, Y.; SU, Z.; ZHAO, Z.; LIN, S.; WANG, D. A new As₃Mo₈V₄/PANi/rGO composite for high performance supercapacitor electrode. **Ceramics International**, vol. 47, no. 15, p. 21367–21372, Aug. 2021. DOI 10.1016/j.ceramint.2021.04.145. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884221011895>.

STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVÁ, M.; KONYUSHENKO, E. N. Oxidation of Aniline: Polyaniline Granules, Nanotubes, and Oligoaniline Microspheres. **Macromolecules**, vol. 41, no. 10, p. 3530–3536, 1 May 2008. DOI 10.1021/ma702601q. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma702601q>.

SULOWSKA, A.; WYSOCKA, I.; PELCZARSKI, D.; KARCZEWSKI, J.; ZIELIŃSKA-JUREK, A. Hybrid TiO₂–Polyaniline Photocatalysts and their Application in Building Gypsum Plasters. **Materials**, vol. 13, no. 7, p. 1516, 26 Mar. 2020. DOI 10.3390/ma13071516. Available at: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/7/1516>.

TANJINA HASNAT, G. N. Sources and Impacts of Emerging Contaminants in Agroecosystems. [S. l.: s. n.], 2021. p. 3–34. DOI 10.1007/978-3-030-63249-6_1. Available at: http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-63249-6_1.

TEKIN, D.; BIRHAN, D.; KIZILTAS, H. Thermal, photocatalytic, and antibacterial properties of calcinated nano-TiO₂/polymer composites. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 251, p. 123067, Sep. 2020. DOI 10.1016/j.matchemphys.2020.123067.

Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058420304429>.

THAMBILIYAGODAGE, C. Activity enhanced TiO₂ nanomaterials for photodegradation of dyes - A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, vol. 16, p. 100592, Dec. 2021. DOI 10.1016/j.enmm.2021.100592. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2215153221001677>.

VELÁSQUEZ, D.A.P.; SOUSA, F.L.N.; SOARES, T.A.S.; CAIRES, A. J.; FREITAS, D.V.; NAVARRO, M.; MACHADO, G. Boosting the performance of TiO₂ nanotubes with ecofriendly AgIn₅Se₈ quantum dots for photoelectrochemical hydrogen generation. **Journal of Power Sources**, vol. 506, p. 230165, Sep. 2021. DOI 10.1016/j.jpowsour.2021.230165. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775321006893>.

VISAKH, P.M. Polyaniline-Based Blends, Composites, and Nanocomposites. **Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites**. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 1–22. DOI 10.1016/B978-0-12-809551-5.00001-1. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128095515000011>.

WALSH, F. C.; PONCE DE LEON, C. A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology. **Transactions of the IMF**, vol. 92, no. 2, p. 83–98, 22 Mar. 2014. DOI 10.1179/0020296713Z.000000000161. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/0020296713Z.000000000161>.

WANG, C.; WANG, X.; LIU, W. The synthesis strategies and photocatalytic performances of TiO₂/MOFs composites: A state-of-the-art review. **Chemical Engineering Journal**, vol. 391, p. 123601, Jul. 2020. DOI 10.1016/j.cej.2019.123601. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894719330165>.

WANG, J.; POLLEUX, J.; LIM, J.; DUNN, B. Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO₂ (Anatase) Nanoparticles. **The Journal of**

Physical Chemistry C, vol. 111, no. 40, p. 14925–14931, 2007.
<https://doi.org/10.1021/jp074464w>.

XAVIER FERREIRA, V.; FERRI CINTRÃO, J. F.; CHIARI SILVA, E. C.; MAINTINGUER, S. I. O uso sustentável da água: a produção mais limpa em uma indústria têxtil do estado de São Paulo. **Revista Brasileira Multidisciplinar**, vol. 22, no. 3, p. 119, 1 Sep. 2019. DOI 10.25061/2527-2675/ReBraM/2019.v22i3.777. Available at: <http://revistarebram.com/index.php/revistauniara/article/view/777>.

YAMAKATA, A.; VEQUIZO, J. J. M. Curious behaviors of photogenerated electrons and holes at the defects on anatase, rutile, and brookite TiO₂ powders: A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, vol. 40, p. 234–243, Sep. 2019. DOI 10.1016/j.jphotochemrev.2018.12.001. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556718300984>.

YASUDA, K.; MACAK, J. M.; BERGER, S.; GHICOV, A.; SCHMUKI, P. Mechanistic Aspects of the Self-Organization Process for Oxide Nanotube Formation on Valve Metals. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 154, no. 9, p. C472, 2007. DOI 10.1149/1.2749091. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2749091>.

YAZDANPANA, A.; RAMEDEANI, A.; ABRISHAMKAR, A.; MILAN, P. B.; MOGHADAN, Z. S.; CHAUHAN, N. P. S.; SEFAT, F.; MOZAFARI, M. Synthetic route of PANI (V): Electrochemical polymerization. **Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline**. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 105–119. DOI 10.1016/B978-0-12-817915-4.00006-3. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128179154000063>.

YIN, W.; WEN, B.; ZHOU, C.; SELLONI, A.; LIU, L. Excess electrons in reduced rutile and anatase TiO₂. **Surface Science Reports**, vol. 73, no. 2, p. 58–82, May 2018. DOI 10.1016/j.surfrep.2018.02.003. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167572918300128>.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física IV: ótica e física moderna**. 12^a ed. São Paulo: Addison Wesley, 2009

YU, J.; PANG, Z.; ZHENG, C.; ZHOU, T.; ZHANG, J.; ZHOU, H.; WEI, Q. Cotton fabric finished by PANI/TiO₂ with multifunctions of conductivity, anti-ultraviolet and photocatalysis activity. **Applied Surface Science**, vol. 470, p. 84–90, Mar. 2019. DOI 10.1016/j.apsusc.2018.11.112. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433218331878>.

ZAINUDIN, N. F.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Characteristics of supported nano-TiO₂/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 174, no. 1–3, p. 299–306, Feb. 2010. DOI 10.1016/j.jhazmat.2009.09.051. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438940901512X>.

ZAKIR, O.; IDOUHLI, R.; ELYAAGOUBI, M.; KHADIRI, M.; AITYOUB, A.; KOUMYA, Y.; RAFQAH, S.; ABOUELFIDA, A.; OUTZOURHIT, A. Fabrication of TiO₂ Nanotube by Electrochemical Anodization: Toward Photocatalytic Application. **Journal of Nanomaterials**, vol. 2020, p. 1–11, 28 Dec. 2020. DOI 10.1155/2020/4745726. Available at: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2020/4745726/>.

ZHANG, J.; TIAN, B.; WANG, L.; XING, M.; LEI, J. Mechanism of Photocatalysis. [S. l.: s. n.], 2018. p. 1–15. DOI 10.1007/978-981-13-2113-9_1. Available at: http://link.springer.com/10.1007/978-981-13-2113-9_1.

ZHANG, S.; YU, D.; LI, D.; SONG, Y.; CHE, J.; YOU, S.; ZHU, X. Forming Process of Anodic TiO₂ Nanotubes under a Preformed Compact Surface Layer. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 161, no. 10, p. E135–E141, 17 Jul. 2014. DOI 10.1149/2.0661410jes. Available at: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0661410jes>.

ZHANG, Y.; FAN, H.; DING, X.; YAN, Q.; WANG, L.; MA, W. Simulation of anodizing current-time curves and morphology evolution of TiO₂ nanotubes anodized in

electrolytes with different NH_4F concentrations. **Electrochimica Acta**, vol. 176, p. 1083–1091, Sep. 2015. DOI 10.1016/j.electacta.2015.07.110. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468615301778>.

ZHU, K.; NEALE, N. R.; HALVERSON, A. F.; KIM, J. Y.; FRANK, Arthur J. Effects of Annealing Temperature on the Charge-Collection and Light-Harvesting Properties of TiO_2 Nanotube-Based Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 114, no. 32, p. 13433–13441, 19 Aug. 2010. DOI 10.1021/jp102137x. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp102137x>.

ZOUBIR, A. (Ed.). **Raman Imaging**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. vol. 168, (Springer Series in Optical Sciences). DOI 10.1007/978-3-642-28252-2. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-28252-2>.