

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**SÍNTESE DE TiO_2 E NANOCOMPÓSITOS DE PANI/ TiO_2 PARA
FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM FASE
GASOSA**

Autor: Leandro Rafael Prado

Orientadores: Prof^a. Silvia Maria Egues Dariva, D. Sc.

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2016

**SÍNTESE DE TiO₂ E NANOCOMPÓSITOS DE PANI/TiO₂ PARA
FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM FASE
GASOSA**

Leandro Rafael Prado

TESE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS

Aprovada por:

Prof^a Silvia Maria Egues Dariva, D. Sc.

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, D. Sc.

Prof. Elton Franceschi, D. Sc.

Prof. Renan Tavares Figueiredo, D. Sc.

Prof. André Luis Dantas Ramos, D. Sc.

Prof. Ronaldo Santos da Silva, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

P896s Prado, Leandro Rafael
Síntese de TiO_2 e nanocompósitos de PAni/TiO_2 para fotodegradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa. / Leandro Rafael Prado ; orientação [de] Prof^a. Dr^a. Silvia Maria Egues Dariva , Prof^o. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda – Aracaju: UNIT, 2017.

156 p. il.: 30 cm

Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos)

1. Nanocompósitos de PAni/TiO_2 . 2. Composto orgânicos voláteis. 3. Fotocatálise. 4. Reação em fase gasosa. 5. TiO_2 . 6. Alta pressão. 7. Líquido iônico. I. Dariva, Silvia Maria Egues. (orient.). II. Salazar Banda, Giancarlo Richard. (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 66.098

“Determinação, coragem e auto-confiança são fatores decisivos para o sucesso. Se estamos possuídos por uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho. ”

Dalai Lama

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar forças e conseguir superar todas as dificuldades encontradas e conquistar um de meus objetivos nessa longa jornada.

Aos meus pais, Manoel (*In Memoriam*) e minha mãe Elze, por me ensinar a ser uma pessoa melhor e por todas suas orações para que eu alcançasse mais um objetivo. Aos meus irmãos e família por incentivo e apoio incondicional. A minha namorada Fabiana, pela paciência, compreensão, companheirismo, me perdoe pela ausência e muito obrigado por me apoiar nos momentos mais difíceis.

A minha eterna orientadora, Silvia Egues, um ser humano excepcional e de coração enorme, muito obrigado pela confiança e credibilidade todos esses anos, boa parte do que eu sou como pessoa e profissional, devo a ti.

Ao meu orientador, Giancarlo Richard Salazar-Banda, pela confiança, credibilidade e pelo conhecimento repassado.

Aos Professores do PEP, que contribuíram direta ou indiretamente na conclusão desta tese. Especialmente ao professor Elton Franceschi, por se dispor a me ajudar, amizade e colaboração. Ao professor e amigo Renan Figueiredo, pelos ensinamentos e conselhos transmitidos. Sempre disposto a me ajudar, admiro muito sua forma de levar a vida com positividade. Afinal de contas, a vida é curta para ser desperdiçada com vaidade. Ao professor Dariva, que admiro muito, exemplo como pessoa e profissional.

Ao professor Ronaldo Santos da Silva do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe pela grande ajuda e colaboração.

As amigas que Deus me deu de presente: Marluce e Ingrid, compartilhamento das angústias diárias com uma boa dose de café.

Aos e amigos do NUESC e LPCI, em especial a Walisson e Reginaldo pelas madrugadas e finais de semana de experimentos e estudo, a Manu pela ajuda nos experimentos em alta pressão.

Aos meus amigos do LSINCROM. Sou muito grato, especialmente ao Breno, por conduzir os experimentos para finalizar a tese. À Universidade Tiradentes e à FAPITEC pela bolsa de estudo concedida.

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

SÍNTESE DE TiO_2 E NANOCOMPÓSITOS DE PANI/ TiO_2 PARA FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM FASE GASOSA

Leandro Rafael Prado

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são componentes predominantes de poluição do ar interior e este cenário é de grande preocupação, pois as pessoas passam a maior parte do tempo em ambientes fechados e esses compostos podem causar danos a saúde humana. A degradação fotocatalítica é um método eficaz para degradá-los e recentemente tem sido estudado para utilização sob a irradiação visível. Neste trabalho foram desenvolvidas nanocompósitos de Polianilina/dióxido de titânio (PANI/ TiO_2) pelo método de polimerização *in situ* e oxidação química usando ácido clorídrico e ácido acético com o objetivo de aumentar o espectro de absorção para a faixa do visível e realizar fotocatalise em fase gasosa para degradação de compostos orgânicos voláteis. Foi construído um sistema de reação em fase gasosa acoplado com um cromatógrafo gasoso para o monitoramento da reação *in situ*. Assim como a preparação de dióxido de titânio (TiO_2) utilizando um novo método, através de dióxido de carbono (CO_2) supercrítico e a utilização de Líquido Iônico (LI). Os materiais foram caracterizados pelas técnicas: difração de raios X (DRX), espectroscopia com Refletância Difusa no UV-visível (DRS), análise termogravimétrica (TG), área superficial através isothermas de adsorção e dessorção Brunauer-Emmett-Teller (BET), Barrett-Joyner-Halenda (BJH), transformada de Fourier espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX). Os resultados encontrados comprovaram a formação de nanocompósitos PANI/ TiO_2 e sua atividade fotocatalítica sob a luz visível assim como foram sintetizadas partículas de TiO_2 com características diferentes através do sistema em alta pressão na presença de líquido iônico. Palavras-chave: Nanocompósitos de PANI/ TiO_2 , Compostos orgânicos voláteis, Fotocatalise, Reação em fase gasosa, TiO_2 , alta pressão, líquido iônico.

Abstract of thesis presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS OF TiO_2 E NANOCOMPOSITES PANI/ TiO_2 FOR
PHOTODEGRADATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN THE GAS
PHASE

Leandro Rafael Prado

Volatile organic compounds (VOCs) are predominant components of indoor air pollution and this scenario is of great concern because people spend most of their time indoors and these compounds can damage human health. Photocatalytic degradation is an effective method to degrade them and have recently been studied for use in visible radiation. In this work were developed nanocomposite polyaniline/titanium dioxide (PANI / TiO_2) by the method of in situ polymerization and chemical oxidation using hydrochloric acid and acetic acid in order to increase the absorption spectra to the visible range and perform photocatalysis phase gas for degradation of volatile organic compounds. A reaction system into gas phase coupled with a gas chromatograph for monitoring the in situ reaction was built. Preparation the titanium dioxide (TiO_2) using a new method by means of carbon dioxide (CO_2) and supercritical use of ionic liquid (IL). The materials were characterized by techniques: X-ray diffraction (XRD), spectroscopy Diffuse Reflectance UV-visible (DRS), thermal gravimetric analysis (TG), surface area by adsorption isotherms and desorption Brunauer-Emmett-Teller (BET) Barrett-Joyner-Halenda (BJH), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy X-ray (EDX). The results confirmed the formation of nanocomposites PANI/ TiO_2 fotocatalítica and its activity under visible light as well as TiO_2 particles were synthesized with unique characteristics through the system at high pressure in the presence of ionic liquid.

Keywords: nanocomposites polyaniline/ TiO_2 , volatile organic compounds, photocatalysis, reaction in the gas phase, TiO_2 , high pressure and ionic liquid.

Sumário

CAPÍTULO I	3
1. INTRODUÇÃO	3
CAPÍTULO II.....	8
2. OBJETIVOS.....	8
2.1 <i>Objetivo Geral.....</i>	<i>8</i>
2.2 <i>Objetivos específicos.....</i>	<i>8</i>
CAPÍTULO III	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1 - COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	9
3.1.1 - <i>Principais Fontes Geradoras e prejuízos ambientais</i>	<i>10</i>
3.1.2 – <i>Qualidade do ar interior</i>	<i>12</i>
3.1.3 – <i>Legislação ambiental</i>	<i>15</i>
3.2 -FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	17
3.2.1– <i>Fundamentos da Fotocatálise Heterogênea</i>	<i>18</i>
3.2.2– <i>O Dióxido de Titânio.....</i>	<i>20</i>
3.2.2.1 <i>Síntese de partículas de TiO₂ empregando fluidos supercríticos como antisolventes</i>	<i>21</i>
3.2.2.2 <i>Síntese de partículas de TiO₂ usando líquidos iônicos</i>	<i>23</i>
3.2.3– <i>Radiação UV e visível</i>	<i>23</i>
3.2.4– <i>Aplicações da fotocatalise.....</i>	<i>25</i>

3.3 – A POLIANILINA	26
3.3.1 – Síntese da Polianilina	31
3.3.2 – Nanocompositos de Polianilina	33
3.3.3 - Imobilização Do Catalisador Em Suportes.....	37
3.4 – OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE COVs EM FASE GASOSA.....	42
3.4.1 - Variáveis de processos.....	46
3.5 TIPOS DE REATORES USADOS EM FASE GASOSA.....	49
3.5.1 - Reatores anulares	49
3.5.2 Reatores monolíticos.....	51
3.5.3 - Reator fluidizado	52
3.6 - UTILIZAÇÃO COMERCIAL DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM FASE GASOSA	53
CAPÍTULO IV.....	55
4. UNIDADE EXPERIMENTAL	55
CAPÍTULO V	60
5. RESULTADOS PRELIMINARES	60
5.4 - Testes fotocatalíticos	60
5.4.1 - Hexano	60
5.4.2 - Acetona	64
CAPÍTULO VI.....	69

6.1 – ARTIGO I - Síntese e caracterização de nanocompósitos de PAni/TiO₂ suportado em rede de nylon para oxidação fotocatalítica de acetona em fase gasosa	69
CAPÍTULO VII	95
7.1 ARTIGO II - Preparação e caracterização de partículas de dióxido de titânio usando líquido iônico em CO₂ supercrítico	95
CAPÍTULO VIII	115
8 - CONCLUSÕES	115
8.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
CAPÍTULO IX.....	117
9. ANEXOS	117
9.1: CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA QUANTIFICAÇÃO	117
CAPÍTULO X	119
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fotoativação de um material semiconductor.....	19
Figura 2: Estruturas cristalinas do (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita. (Adaptado de LANDMANN <i>et al.</i> , 2012).....	21
Figura 3: Espectro eletromagnético.Fonte:Wikipedia- https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro_visível	24
Figura 4: Estrutura de alguns polímeros condutores (BHADRA <i>et al.</i> ,2009; SAROOP <i>et al.</i> , 2005).....	27
Figura 5: Representação das bandas de condução e valência nos materiais. Adaptado (SILVA, 2010)......	28
Figura 6: Diagrama de bandas de um semiconductor. Fonte: http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap15.pdf	29
Figura 7: Condutividade elétrica dos materiais (Adaptado de ELSCHENER, 2011)...	29
Figura 8: Estados de oxidação da PANi: a) leucoesmeraldina, b) pernigranila e c) esmeraldina (BHADRA <i>et al.</i> , 2009).	30
Figura 9: Estrutura química da PANi (ALEXANDRINO, 2012).	30
Figura 10- Comparação da degradação fotocatalítica do metilorange na presença de TiO ₂ /poli(3-hexiltiofeno) com diferentes razões molares, sob radiação de luz visível. (WANG <i>et al.</i> , 2009).....	34
Figura 11 - Mecanismo proposto da atividade fotocatalítica dos compósitos TiO ₂ /poli(3-hexiltiofeno) sob radiação de luz visível. (WANG <i>et al.</i> , 2009).....	35
Figura 12: Formação dos nanocompósitos usando surfactantes. (Adaptado de YAVUZ e GÖK, 2007).	36
Figura 13: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por <i>dip-coating</i> (Adaptado de RAUT <i>et al.</i> , 2011).	37
Figura 14: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por spin-coating. Fonte:Wikipedia- https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_SpinCoating.jpg	38
Figura 15: Aparato experimental (BOUZAZA e LAPLANCHE (2002)).....	43
Figura 16: Mecanismo de reação de PANi/TiO ₂ para melhorar atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível (Adaptado de LI <i>et al.</i> , 2008).....	45
Figura 17: Esquema do fotorreator utilizado por JO e KANG (2015).	50

Figura 18: Esquema do fotorreator utilizado por VERBRUGGEN <i>et al.</i> (2011).	51
Figura 19: Reator monolítico PORTELA <i>et al.</i> , (2011).....	51
Figura 20: Reator de leito fluidizado DIBBLE e RAUPP (1992).....	52
Figura 21: Ilustração do purificador de ar ICR por <i>Ecoquest</i> . Fonte: http://www.ecoquest.com.br/blog/index.php/2013/11/26/grupo-ecoquest-destaque-revista-abrava/	53
Figura 22: Reator em forma de U com catalisador em forma de pó no leito.	55
Figura 23: Sistema de reação em fase gasosa.....	56
Figura 24: Unidade de reação em fase gasosa.....	56
Figura 25: Sistema de reação em fase gasosa com misturador e diluidor de COV.....	57
Figura 26: Misturador e diluidor do sistema de reação em fase gasosa.	58
Figura 27: Fotodegradação de n-hexano com TiO ₂ – P 25 (Vazão de 18, 10 e 5 mL/min e 20 mg de catalisador).....	61
Figura 28: Fotodegradação de n-hexano com TiO ₂ – P 25 (Vazão de 18, 10 e 5 mL/min e 20 mg de catalisador).....	62
Figura 29: Fotodegradação de n-hexano com TiO ₂ – P 25 (Vazão de 18 mL/min e 30 mg de catalisador).....	63
Figura 30: Fotodegradação de acetona com TiO ₂ – P 25 (Vazão de 10 mL/min)	64
Figura 31: Fotodegradação de acetona com TiO ₂ – P 25 (Vazão de 10 mL/min com 20 mg de catalisador).....	65
Figura 32: Fotodegradação de acetona com TiO ₂ – P 25 (Vazão de 10 mL/min com 30 mg de catalisador).....	66
Figura 33: (a) Cromatograma da acetona na concentração inicial (luz apagada), (b) Cromatograma da acetona na reação de fotocatalise (luz acesa).....	67

CAPÍTULO VI

Figura 1:	Unidade de reação em fase gasosa.....	74
Figura 2:	Padrões de difração de raios X (a) TiO_2 P 25 Degussa; (b) PAni/TiO_2 HCl, (c) PAni/TiO_2 A.A, (d) PAni A.A puro e (e) PAni HCl puro.....	76
Figura 3:	Curvas de TG das amostras de (a) TiO_2 P-25 Degussa, (b) PAni/TiO_2 A.A e (c) PAni/TiO_2 HCl.....	77
Figura 4:	Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras: (a) TiO_2 P 25 Degussa (b) PAni/TiO_2 HCl (c) PAni/TiO_2 A.A.....	79
Figura 5:	Espectros de UV-vis e o gráfico da função de Kubelka Munk versus hv (inserido) das amostras a) TiO_2 P 25 Degussa, b) PAni/TiO_2 HCl e c) PAni/TiO_2 A.A.....	81
Figura 6:	Imagens de MEV suportados na rede de nylon (a) Pani/TiO_2 HCl, (b) Pani/TiO_2 A.A.....	83
Figura 7:	Espectros FTIR das amostras a) TiO_2 P 25 Degussa, b) PAni/TiO_2 HCl e c) PAni/TiO_2 A.A.....	84
Figura 8:	Fotodegradação de acetona A a) TiO_2 – P 25 Degussa, b) Pani/TiO_2 HCl e c) Pani/TiO_2 A.A e B) eficiência de degradação da acetona utilizando luz UV.....	85
Figura 9:	Fotodegradação de acetona a) TiO_2 – P 25 Degussa, b) Pani/TiO_2 HCl e c) Pani/TiO_2 A.A utilizando luz UV.....	86

CAPÍTULO VII

Figura 1:	Esquema do equipamento de dióxido de carbono supercrítico utilizado na produção partículas de TiO_2 através SAS[23].....	97
Figura 2:	Padrões de DRX das amostras de TiO_2 antes (a) e após calcinação a 450°C (b). Amostras de TiO_2 sintetizados sem e com líquido iônico em diferentes proporções de (TTIP / iPrOH) e (LI/TTIP).....	100
Figura 3:	Termogramas (a) e DTA (b) das amostras sintetizadas em diferentes proporções de (TTIP/iPrOH), (LI/TIP) antes de calcinar.....	102
Figura 4:	Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e gráfico de distribuição de tamanho de poro (BJH) (inserido) das partículas calcinadas a 450°C das amostras sintetizadas em diferentes proporções de (TTIP/iPrOH) e concentrações de líquido iônico via scCO_2 : (a)	

TiO ₂ _0,03 Sem LI, (b) TLI_0,01_1%, (b) TLI_0,01_5%, (c) TLI_0,01_5%, (d) TLI_0,03_3%, (e) TLI_0,05_1% e (f) TLI_0,05_5%.....	104
---	-----

Figura 5: Imagens de MEV das partículas sintetizadas via scCO₂ em diferentes proporções de (TTIP/iPrOH) e (LI/TIP): (a) TiO₂_0,03 sem LI, (b) TLI_0,03_3%, (c) TLI_0,01_1% e (d) TLI_0,05_1%..... 106

Figura 6: Distribuição de tamanho de partículas sintetizadas via scCO₂ em diferentes proporções de (TTIP/iPrOH) e (LI/TIP): (a) TiO₂_0,03 sem LI, (b) TLI_0,03_3%, (c) TLI_0,01_1% e (d) TLI_0,05_1%.....107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações médias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de COVs e formaldeído no ar interior e exterior de apartamentos na fase de antes da ocupação.	13
Tabela 2. Limites para alguns contaminantes do ar de acordo com (OSHA).....	15
Tabela 3: Limites para alguns contaminantes do ar de acordo com (NR-15).	16
Tabela4: Potenciais de oxidação para algumas espécies químicas.	17
Tabela 5: Processos Oxidativos Avançados	18
Tabela 6: Faixas de comprimento de ondas energia do fóton da radiação UV	24
Tabela 7: Condições de operação do cromatógrafo	58
Tabela 8: Condições de operação para fotodegradação de hexano.	60
Tabela 9: Condições de operação para fotodegradação de hexano com temperatura de saturador 5°C.	62
Tabela 10: Condições de operação para fotodegradação de acetona com temperatura de saturador 10°C.	65

CAPÍTULO VI

Tabela 1: Área superficial específica, tamanho médio de poro e volume de poro.....	80
Tabela 2: Composição elementar EDX de compósitos de PAni/ TiO ₂ e PAni/TiO ₂ suportado em nylon.....	83

CAPÍTULO VII

Tabela 1: Área superficial específica, volume de poro e distribuição de tamanho de poro das partículas de TiO ₂ sintetizadas em scCO ₂	105
---	-----

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Dentre os diferentes tipos de poluição ambiental está a poluição atmosférica, que pode ser definida como qualquer substância presente no ar, de origem natural ou antrópica (SEINFELD e PANDIS, 1998). Estas substâncias podem tornar o ar impróprio a depender de sua natureza e concentração, provocando mal estar à população, além de causar efeitos danosos à fauna, à flora e alguns materiais. Os poluentes do ar podem ser divididos em duas categorias: poluentes primários, aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão, e poluentes secundários, aqueles formados na atmosfera através de reações químicas entre poluentes primários e os constituintes naturais da atmosfera (CETESB, 2011).

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são um importante grupo de poluentes do ar, encontrados em ambientes fechados, centros urbanos e indústrias. Os COVs são substâncias que apresentam alta pressão de vapor a temperatura ambiente, como por exemplo: benzeno, tolueno, etilbenzeno, naftalina, o-xileno, n-hexano, etanol, formaldeído, acetona, clorofórmio e outros. Os COVs são compostos tóxicos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Contribuem com o aumento de impactos ambientais negativos como a formação de chuva ácida, acumulação e persistência no ambiente, formação da névoa fotoquímica, formação de ozônio troposférico e contribuição com o efeito estufa global (BERENJIAN *et al.*, 2012; ALBUQUERQUE, 2007).

Segundo a definição do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) publicada na resolução nº 382, de 26 de dezembro de 2006, que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas, os compostos orgânicos voláteis são aqueles que possuem ponto de ebulição de até 130°C na pressão atmosférica além disto eles podem contribuir na formação dos oxidantes fotoquímicos.

Os COVs podem ser de origem biogênica (ação de bactérias no solo, atividade de vulcões) ou antropogênica, sendo esta última a principal fonte desses compostos por meio dos veículos automotivos leves e pesados, das indústrias química, petroquímica e farmacêutica, bem como o armazenamento e transporte de substâncias produzidas por estas indústrias (CHARY e FERNANDEZ-ALBA, 2012; HUYBRECHTS, 2003).

Além da presença em ambientes abertos, os COVs são encontrados em ambientes fechados, o que tem chamado a atenção pois as pessoas geralmente gastam mais de 80% do seu tempo em ambientes confinados como casa, carro, escritório e shopping center (WANG *et al.*, 2007).

Diante desta problemática, novas tecnologias vêm sendo estudadas para mitigar e controlar a emissão de COVs para a atmosfera. Os métodos convencionais de controle podem ser divididos em dois grupos: indireto e direto. O primeiro é o método de controle na fonte, por meio de mudança nos processos produtivos e nos equipamentos, substituição de matérias primas, manutenção dos equipamentos e instalação de dispositivos para conter as emissões, tornando sua aplicabilidade limitada nos processos industriais (KHAN e GHOSHAL, 2000). Já o método direto consiste na aplicação de técnicas de destruição ou recuperação dos COVs (KHAN e GHOSHAL, 2000; MYCOCK, MCKENNA e THEODORE, 1995). Os métodos destrutivos degradam estes compostos em substâncias menos nocivas, como é o caso do tratamento biológico, da incineração térmica e dos processos de oxidação. As técnicas de recuperação são apenas de contenção de poluentes, sua função é mudar a fase dos COVs para a fase líquida ou um sólido, como a condensação, absorção e adsorção.

Processos alternativos para o tratamento de emissões atmosféricas e de efluentes líquidos vêm despertando grande interesse na área científica, dentre os quais se destacam os processos oxidativos avançados (POAs), que estão baseados na formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um agente altamente oxidante. Esses radicais podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, promovendo a sua degradação ou a total mineralização a CO_2 , H_2O e ácidos minerais (PRUDEN E OLLIS, 1983; NOGUEIRA E JARDIM, 1998). Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea, utilizando um semicondutor como catalisador e sua ativação por radiação ultravioleta (UV), mostra-se uma tecnologia bastante adequada para o tratamento de correntes gasosas. Neste processo, a radiação UV provoca a excitação de elétrons do orbital *d* do titânio gerando cargas positivas e negativas, o que induz à formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) na superfície do óxido, que são capazes de oxidar moléculas de COVs e material particulado de origem biológica (bioaerossóis) (MOHSENI, 2005; BOUZAZA e LAPLANCHE, 2002; MENG *et al.*, 2002). Desta maneira, nanopartículas de óxidos metálicos, tais como ZnO (ESKIZEYBEK, 2012), TiO_2 (SHI *et al.*, 2009) e BaTiO_3 (DEVI e

KRISHNAMURTHY, 2011) têm sido utilizadas para degradar compostos orgânicos voláteis por rotas fotocatalíticas.

Em geral, as reações fotocatalíticas são conduzidas com diferentes concentrações do semicondutor ou do TiO_2 em suspensão, utilizando iluminação ultravioleta (UV) ou solar, em reatores batelada ou contínuos. Entretanto, para aplicações práticas, o dióxido de titânio apresenta dificuldade de recuperação devido à sua difícil separação do meio em suspensão. O TiO_2 é um pó muito fino, com tamanho de partícula de aproximadamente 20 nm e baixa área superficial de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (MÖRTERS e HASENZ AHL, 2002). A sua utilização na forma de pó propicia os melhores resultados de remoção de poluentes, por outro lado, a sua recuperação por centrifugação ou filtração não é satisfatória. Por estas razões, há várias pesquisas objetivando aumentar a eficiência do processo fotocatalítico por meio da modificação da partícula do TiO_2 . A sua imobilização num suporte oferece várias vantagens de aplicação em relação à utilização do TiO_2 em suspensão, como facilidade de implantação de um sistema de reação contínuo, fácil recuperação e reutilização. Vários materiais inorgânicos já foram usados como suportes, tais como SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , zeólitas, pérolas de vidro e carvão ativado (PRADO *et al.*, 2005; PABÓN *et al.*, 2004; SAKTHIVEL *et al.*, 2002; YURANOVA *et al.*, 2002; ZOU e LIN, 2004). Recentemente, tem-se reportado também a imobilização de catalisadores em polímeros orgânicos naturais, ou biopolímeros, como alginato (SHIMONO, 1993) e quitosana (VICENT e GUIBAL, 2002; OZERIN *et al.*, 2006; TORRES *et al.*, 2006; TAO *et al.*, 2007;) na forma de filmes ou esferas. Há também trabalhos com TiO_2 modificado com polímeros condutores como politiofeno e polianilina com intuito de melhorar a performance fotocatalítica sob luz natural (MOURÃO *et al.*, 2009; VU *et al.*, 2005; XIONG *et al.*, 2004). Os polímeros condutores têm sido uma escolha devido às suas notáveis propriedades magnética, eletrônica e óptica (CHANDRASEKHAR, 1999; SHI, 2009).

Os nanocompósitos de polímero-semicondutor são um novo campo de pesquisa na área de ciências de materiais (RADOIČIĆ *et al.*, 2013, JO e KANG, 2013, CHEN *et al.*, 2016). As propriedades dos nanocompósitos são bem diferentes dos materiais precursores devido às interações interfaciais geradas no preparo e podem ser direcionadas às aplicações pretendidas modificando-se o tamanho e a morfologia da partícula. As propriedades elétricas de polímeros condutores podem ser modificadas pela adição de compostos inorgânicos. A literatura já tem apresentado alguns trabalhos usando

compósitos polímero condutor-TiO₂ para degradação de poluentes orgânicos (LI *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2016). Os materiais preparados em geral apresentam alta área superficial, propriedades eletrônicas relativas à diminuição do *band-gap*, separação de cargas (elétron-lacuna) eficiente, boas propriedades mecânicas, bem como grupos funcionais que podem interagir com as espécies orgânicas poluentes, características desejáveis para aplicações ambientais.

A polianilina (PAni) é um dos polímeros mais promissores devido à sua alta condutividade, procedimento de síntese simples e elevada resistência térmica e mecânica (CHANDRASEKHAR, 1999). A PAni tem sido utilizada como dopante para estender a atividade fotocatalítica de óxidos metálicos semicondutores sob luz visível e solar (LI *et al.*, 2008a, 2008b; LI *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2012).

Por outro lado, tem-se desenvolvido pesquisas com relevante aspecto na preparação do catalisador TiO₂ que é o desenvolvimento de partículas com tamanho de grão pequeno, de elevada área superficial, porosidade controlada e distribuição de tamanho de poro, com o intuito de melhorar ainda mais a atividade catalítica e a eficiência do processo (YOO *et al.*, 2005). Entre os métodos de síntese de TiO₂ existente, o método de fluido supercrítico (FSC) é o mais recente. Supercrítico dióxido de carbono (SCO₂) é o fluido muito utilizado devido às suas propriedades críticas favoráveis, ou seja, baixa temperatura crítica (TC= 304,2 K) e pressão crítica moderada (PC= 7,38 MPa) (BAHRAMI *et al.*, 2007). O uso de dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) como uma ferramenta alternativa para a produção de novos materiais poderiam minimizar consideravelmente os riscos ambientais por ser uma tecnologia ambientalmente adequada, não-tóxica, não inflamável, barato e reciclável.

Nos últimos anos, os líquidos iônicos (LIs) atraíram a atenção de muita pesquisa e foram utilizados com sucesso em diferentes tipos de reações como meios de síntese verde. Eles são amplamente utilizados como solventes orgânicos, reagentes, ou modelos em reações químicas e pode atuar como um estabilizador, devido à baixa tensão superficial pois sua composição, que consiste de íons positivos e negativos, bem como a sua baixa pressão de vapor, elevada capacidade de calor e a estabilidade química (CHOI *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2015; SHAHI *et al.*, 2015). O líquido iônico (LI) também têm sido foco de muitos pesquisadores para sintetizar TiO₂ com elevada área superficial através do método sol-gel (VERMA *et al.*, 2012).

Neste contexto, propõe-se neste trabalho o preparo de nanocompósitos de PANi/TiO₂ sintetizados via polimerização *in situ* suportado em filtro de nylon de ar condicionado *Split* e depositado no leito fixo de vidro sinterizado em reator tubular, para a oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa utilizando radiação UV e visível, além da preparação de partículas de dióxido de titânio (TiO₂) mesoporosos através de uma nova via de síntese, utilizando Anti-Solvente Supercrítico (SAS) na presença do líquido iônico (LI), 1-methyl-3-octylimidazolium bis[trifluoromethylsulfonyl] imide, [C₈mim][NTf₂].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Síntese de TiO_2 mesoporosos através de uma nova via de síntese utilizando CO_2 Supercrítico (scCO_2) na presença do líquido iônico (LI) e nanocompósitos PAni/ TiO_2 por polimerização *in situ* ativos sob luz UV e luz visível para fotodegradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa.

2.2 Objetivos específicos

- Obter nanocompósitos PAni/ TiO_2 via polimerização *in situ* na presença de HCl e ácido acético;
- Suportar os nanocompósitos PAni/ TiO_2 HCl e ácido acético em filtro de ar condicionado (rede de nylon) via polimerização *in situ*;
- Sintetizar partículas de TiO_2 utilizando dióxido de carbono (CO_2) supercrítico na presença de líquido iônico, variando as proporções de precursor e líquido iônico;
- Caracterizar os materiais preparados por diferentes técnicas de análise físico-químicas como adsorção/dessorção de nitrogênio (área BET e distribuição de poros BJH), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), espectroscopia UV-Vis (DRS), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e análise termogravimétrica (TG);
- Montar sistema reacional adequado à realização das reações fotocatalíticas em fase gasosa;
- Realizar reação de fotodegradação com catalisador suportado (filtro de ar condicionado) no reator tubular;
- Avaliar o sistema de reação fotocatalítico com nanocompósitos de PAni/ TiO_2 HCl e ácido acético usando luz ultravioleta e luz visível na degradação de composto orgânico volátil (COV) modelo: acetona;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Segundo PAGANS *et al.*, (2006), os COVs são compostos que têm uma alta pressão de vapor, baixa solubilidade em água e que tendem a volatilizar na atmosfera sob condições normais de temperatura e pressão a 101,3 kPa e temperatura de 25°C, possuem ponto de ebulição menor que 250 °C. Porém, algumas definições são consideradas restrita e assim, a maioria dos órgãos internacionais de proteção ambiental adota significados mais amplos e fundamentados nas reações que tais compostos sofrem na atmosfera.

Os COVs são divididos em classes e são formados por conjuntos de substâncias que reúnem os hidrocarbonetos simples, os aromáticos, os hidrocarbonetos contendo halogênio, as cetonas, os ésteres, os álcoois, os aldeídos, os ácidos orgânicos e diversos solventes orgânicos industriais (KASKANTZIS NETO, 1995).

Muitos COVs são produzidos pelo homem na manufatura de tintas, fármacos, refrigerantes e petroquímicos. Estes compostos são tipicamente solventes industriais, como o tricloroetileno, combustíveis oxigenados (MTBE - metil terc-butil éter), subprodutos produzidos por cloração em tratamentos de água, como o clorofórmio, componentes de combustíveis petrolíferos, fluidos hidráulicos entre outros (CHARY e FERNANDEZ-ALBA, 2012).

Os principais produtos aromáticos fabricados incluem benzeno, tolueno, xileno e naftaleno. Dentre outros aromáticos fabricados incluem-se o fenol, o clorobenzeno, o estireno, o nitrobenzeno e a anilina. O benzeno é utilizado para a fabricação de fenol, estireno, a anilina, nitrobenzeno, detergentes sulfonados, tais como pesticidas hexaclorobenzeno, ciclo-hexano, e caprolactama, usado na fabricação de nylon. As principais utilizações do tolueno são como solventes em tintas, borracha, plástico e cimentos e como matéria-prima na fabricação de produtos químicos orgânicos, explosivos, detergentes e espumas de poliuretano. Xilenos (que existem como três isômeros) são utilizados na produção de DMT, resinas alquídicas, e plastificantes.

Naftaleno é utilizado na fabricação de corantes, produtos farmacêuticos, repelentes de insetos, e ftálico anidrido (utilizados na fabricação de resinas alquídicas, plastificantes e poliéster) (CHEREMISINOFF, 2002).

3.1.1 - Principais Fontes Geradoras e prejuízos ambientais

Os COVs são liberados para a atmosfera de diversas fontes, podendo ser classificados principalmente por duas fontes que originam estes tipos de poluentes como antropogênicas ou biogênicas.

As emissões biogênicas ocorrem principalmente da vegetação tanto nos continentes como nos oceanos, que englobam a queima de biomassa, processos biológicos em ambientes marinhos e terrestres (FIELD *et al.*, 1992). As plantas produzem uma grande variedade de hidrocarbonetos tais como isopreno, canfeno, 3-Careno, α -pineno, β -pineno, limoneno, mirceno, terpinoleno, sabineno, β -cariofileno, α -humuleno, metil cavicole etc.(ISIDOROV, 1994; WINER *et al.*, 1992; AREY *et al.*, 1991; GUENTHER *et al.*, 1994; FUENTES *et al.*, 2000). Os compostos orgânicos que assumem particular importância são o isopreno (C_5H_8) e monoterpeno ($C_{10}H_{16}$), quer pela elevada reatividade química que apresentam na atmosfera, quer pela quantidade com que são libertados, principalmente pelas espécies florestais (GUENTHER, 1995). Alguns fatores ambientais são importantes para a formação destes hidrocarbonetos emitidos pelos vegetais, como por exemplo, condições de temperatura e radiação solar o que em determinadas regiões são mais favoráveis (ALVES e PIO, 2006).

As principais fontes antropogênicas desses compostos são os veículos automotivos leves e pesados; as indústrias químicas, e principalmente a petroquímica (onde o principal setor poluidor é a refinaria) e sem falar das etapas de armazenamento de qualquer atividade relacionada às indústrias.

As indústrias de refinaria de petróleo realizam etapas de separação física, térmica e química do óleo bruto nas suas grandes frações de destilação, que são, então, processadas através de uma série de etapas de separação e conversão em produtos petrolíferos acabados. Os produtos primários da indústria caem em três categorias principais: Combustíveis (gasolina para motores, a diesel e óleo combustível destilado, gás liquefeito de petróleo, querosene de aviação, óleo combustível residual, querosene e coque);

produtos acabados não combustíveis (solventes, óleos lubrificantes, graxas, petróleo cera, vaselina, asfalto e coque) e matérias-primas para a indústria química (nafta, etano, propano, butano, etileno, propileno, butileno, butadieno, benzeno, tolueno e xileno) (CHEREMISINOFF, 2002). Além de emissões no processo podem ocorrer emissões de COV em procedimentos como os de lavagem de equipamentos, da estocagem de materiais, armazenagem de material volátil, descargas e queimas de processo, a partir de correntes efluentes de emissões fugitivas em válvulas, bombas, flanges etc (PASSANT *et al.* 1995).

BALAJI e MURUGESAN (2010) avaliaram a emissão de compostos orgânicos voláteis nas indústrias petroquímicas localizadas em Ranipet, no sul da Índia. Foram coletadas amostras dentro das instalações da indústria e fora da planta petroquímica e identificaram concentração de grupos de hidrocarbonetos totais com uma média de 70,1 % de alcanos, 13,3% de alcenos, 7,2 % de cetonas, 4,4 % de álcoois 4,4 % de sulfetos e 0,59 % de aromáticos.

Nas grandes metrópoles e centros urbanos as emissões veiculares são a principal fonte de COVs para a atmosfera, que ocorrem devido à combustão incompleta dos hidrocarbonetos presentes no combustível, outro grande problema são os compostos voláteis liberados em emissões evaporativas nos postos de combustível (LORA, 2000). Dentre os centros urbanos mais prejudicados pela poluição, São Paulo se destaca na emissão veicular de poluentes atmosféricos e segundo a CETESB (2011), a frota circulante emitiu em 2011 no Estado 356 mil toneladas de CO, 70 mil toneladas de COVs, 240 mil toneladas de NO_x, 6 mil toneladas de Material Particulado (MP), 9 mil toneladas de SO_x, sendo os automóveis leves os maiores poluentes de CO e COVs. Já os caminhões e ônibus os maiores emissores de NO_x e MP. As motocicletas aparecem como segunda fonte emissora de CO e COVs.

Os COVs são altamente degradantes da saúde humana e também causam alguns impactos ambientais globais relevantes. Eles podem agir de forma direta como, por exemplo, a inalação direta do COV pode causar riscos toxicológicos. Os vapores do solvente adentram as vias respiratórias até os alvéolos pulmonares, onde eles se dissolvem no sangue (BERGLUND, 1992).

O contato direto causa efeitos na saúde humana como, irritação nos olhos, nariz e garganta, provoca náuseas, vertigens redução da força física e dores de cabeça, já a ação prolongada origina efeitos carcinogênicos, mutagênicos e doenças pulmonares e do

fígado, rins e sangue, chegando até à manifestação de efeitos de genotoxicidade, o seja, a capacidade de modificar a informação genética, devido ao acúmulo do poluente no organismo (SCHIRMER, 2004; WHO, 1987). Os efeitos no meio ambiente se devem também à alta toxicidade dos COVs e podem provocar chuva ácida, alteração no crescimento das plantas, queda da atividade fotossintética, redução da produção agrícola e também da vida aquática, além de contribuir para o efeito estufa.

Um dos efeitos indiretos se dá a partir da formação dos chamados *smog* fotoquímicos. Este fenômeno se dá por meio de reações atmosféricas envolvendo luz solar, COV e NO_x. Estes compostos na atmosfera unem-se para formar o ozônio troposférico e outros compostos fotoquímicos que, são tóxicos ao meio ambiente (TRESMONDI, 2003; ROCHETTO, 2012). A toxicidade do ozônio foi reportada na pesquisa realizada por JERRETT *et al.*, 2009, os quais relataram que em algumas regiões com concentração de O₃ na troposfera, formados pela reação entre os COVs originados pela queima de combustíveis fósseis juntamente com os NO_x e a radiação ultravioleta, possibilitam as chances de uma pessoa morrer por problemas respiratórios em 30%, e se aumentar 10 pontos percentuais na concentração de ozônio o índice eleva em 4%.

A poluição por COVs de forma indireta também ocorre através da transferência destes presentes no ar para o meio aquático que também ocasiona uma série de problemas. Um exemplo é a água potável, que é alterada devido à presença destes contaminantes, até mesmo nos lençóis freáticos (SCHIRMER, 2004).

3.1.2 – Qualidade do ar interior

Alguns estudos têm demonstrado a presença de COV em altas concentrações em atmosferas de ambientes fechados como escritórios, edifícios, carros e casas. Atualmente, evidências científicas indicaram que os compostos orgânicos podem causar danos mais sérios no ambiente interior do que no ar exterior, este cenário é de grande preocupação, pois as pessoas passam a maior parte do tempo em ambientes fechados (WOLKOFF, 2013; SARBU e SEBARCHIEVICI, 2013).

As principais fontes de emissão em ambientes internos são principalmente a fumaça de cigarro, tintas, vernizes, colas, mobílias, materiais de limpeza doméstica, cosméticos, adesivos e solventes (WANG *et al.*, 2007; DESTAILLATS *et al.*, 2008). No trabalho de SHIN e JO (2012) realizou-se medições, identificação da concentração de compostos orgânicos voláteis no ambiente interno e externo e podem ser visualizados na Tabela 1

foram identificados compostos pertencentes a várias famílias de COVs, dentre os quais: Hidrocarbonetos aromáticos (tolueno, etilbenzeno, o,m,p-xilenos, 1,2,4-trimetilbenzeno), alcanos (n-hexano, n-heptano, n-octano), Álcoois (etanol, 1-propanol, 2-propanol), cetonas (acetona, 2-butanona), Hidrocarbonetos clorados (Clorofórmio, 1,2-Dicloroetano, p-diclorobenzeno), aldeídos (benzaldeído, formaldeídos), terpenos (α e β pinenos, limoneno) e eles observaram a presença de diversos COV em ambos os ambientes. A maioria dos compostos apresentou concentrações maiores no ambiente interno. Das emissões de COV, 75% consiste em alcanos, 20% de hidrocarbonetos insaturados, cerca de metade dos que é etileno, e 5% de compostos aromáticos. (CHERMISINOFF, 2002).

JIA, BATTERMAN E RELYEA, (2011) estudaram a presença de COV em ambiente interior e exterior na cidade de Michigan, Estados Unidos. Um total de 58 e 50 COVs foram detectados em ambientes interiores e exteriores, respectivamente. Estes dados comprovam a maior presença destes compostos em ambientes fechados.

Os efeitos sobre a saúde, atribuídos aos poluentes do ar interior, estão associados principalmente às vias aéreas e aos pulmões, que constituem órgãos alvo preferencial para os gases e aerossóis, incluindo a irritação da membrana da mucosa, dor de cabeça e fadiga, estes efeitos podem impactar principalmente o conforto e a produtividade (MO *et al.*, 2009; BILLIONNET *et al.*, 2011).

Tabela 1: Concentrações médias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de COVs e formaldeído no ar interior e exterior de apartamentos na fase de antes da ocupação.

Família de COV	Composto	Interior ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Exterior ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Hidrocarbonetos aromáticos	Benzeno	3,9	1,9
	Etilbenzeno	8,2	3,5
	Naftalina	0,8	0,9
	Tolueno	184	31
	o-Xileno	2,8	1,4
	1,2,4-trimetilbenzeno	6,5	1,3
Hidrocarbonetos alifáticos	n-Hexano	4,4	1,4
	n-Heptano	10	1,5
	n-Octano	8,5	1,3
Álcoois	Etanol	7,1	<1,1
	1-Propanol	16	<0,9

	2-Propanol	12	2,6
Terpenos	Limoneno	4,3	1,0
	α -pineno	9	1,4
	β -pineno	4,6	0,8
Aldeídos	Formaldeído	50 ^a	<0,01
Cetonas	Acetona	12	1,8
	2-Butanona	27	2,8
Hidrocarbonetos clorados	Clorofórmio	1,3	1,2
	1,2-Dicloroetano	2,2	2,3
	p-diclorobenzeno	6,7	1,1

a: Fonte: SHIN e JO, 2012.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) introduziu, o termo "síndrome do edifício doente" (SED) na década de 80 para se referir à uma gama de distúrbios fisiológicos, cognitivos, psicológicos e neurológicos apresentados por funcionários ao mesmo tempo em seu ambiente de trabalho, mas que é aliviada quando o ocupante sai do edifício (WHO,1983). Segundo SUN *et al.*, 2013 as maiores concentrações de poluentes interiores aéreos, está associado a redução das taxas de ventilação e é uma das causas para potencial os sintomas SED. No estudo de WARGOCKI *et al.*, 2000 em câmara climática, verificou-se que o aumento da ventilação diminuiu significativamente a sensação de secura da boca e garganta, aliviou dificuldades em pensar claramente e sensação de bem-estar. Um dos principais fatores de risco potenciais para a síndrome do edifício doente (SED) são casas e edifícios recém construídos ou reformados, devido à materiais de construção como: cobertura de pisos, mobília, materiais isolantes, lacas, tintas, papéis de parede etc (WANG *et al.*, 2008; TAKIGAWA *et al.*,2012).

Usualmente para controle e purificação do ar interior, a ventilação é aplicada para remover os poluentes emitidos pelas fontes interiores, reduzindo as concentrações assim como a exposição a poluição. A ventilação é geralmente fornecida aos edifícios através de fonte natural, mecânica ou uma combinação de natural e mecânica (SUNDELL *et al.*, 2011). Entre as abordagens para remover compostos orgânicos voláteis a partir de ar interior, a oxidação fotocatalítica é considerada como um método promissor (MO *et al.*, 2009). MONTEIRO *et al.*, (2015_a) realizaram a fotodegradação em fase gasosa dos compostos orgânicos voláteis n-decano e percloroetileno e utilizaram os fotocatalisadores

comerciais TiO₂ P-25 Degussa e o TiO₂ PC500 em um fotoreator anular e obtiveram degradação maior que 60%.

3.1.3 – Legislação ambiental

A crescente preocupação com a poluição do ar fez com que o governo dos Estados Unidos da América decidisse que esse problema precisava ser tratado, foi então que o congresso aprovou a primeira legislação de Controle de Poluição do Ar no ano de 1955. Oito anos mais tarde, o Congresso aprovou o documento denominado de "*Clean Air Act*" de 1963. Este documento tratou de padrões primários que são necessários para proteger a saúde pública de forma adequada. A lei "*Clean Air Act*" foi modificada em 1970, 1977 e 1990, foi aprimorada no que se refere aos contaminantes tóxicos do ar (CHEREMISINOFF, 2002). Na Tabela 02 estão apresentados alguns limites definidos pelas agências internacionais de controle ambiental como Occupational Safety an Health Administration (OSHA) e limites de alguns compostos estabelecidos pelos órgãos internacionais, todos para uma carga horária de 8 horas diárias.

Tabela 2. Limites para alguns contaminantes do ar de acordo com (OSHA)

Substância	Concentração (ppm)/8 horas
Acetaldeído	200
Acetona	1000
Benzeno	10
Triclorometano	50
n-Hexano	500
Fenol	5
Tolueno	200

Fonte: *Occupational Safety an Health Administration* (OSHA), 2015

No Brasil as legislações referentes a estabelecer padrões a qualidade do ar foram inicialmente estabelecidas pela resolução CONAMA n° 3/1990, e foi dividido em padrões primários e secundários. De acordo com a resolução CONAMA n° 3/1990, os padrões primários são aqueles que as concentrações de poluentes quando ultrapassadas poderão afetar a saúde da população. Os padrões secundários de qualidade do ar são aqueles que

as concentrações de poluentes abaixo das quais prevê o mínimo efeito prejudicial ao bem-estar das pessoas, bem como o mínimo efeito adverso à flora e a fauna, assim como aos materiais. Esta legislação ambiental regulamenta os seguintes parâmetros: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio.

Outros órgãos nacionais estabeleceram alguns limites para detectar que não tem COVs poluentes do ar, como o Ministério do trabalho através da Norma Regulamentadora 15 (NR-15), esta norma regulamenta as atividades e operações em condições insalubre em ambientes de trabalho e estabelece concentração ou intensidade máxima ou mínima, relacionada com a natureza e o tempo de exposição ao agente, para que não cause danos à saúde do trabalhador, durante a sua vida laboral. Na Tabela 03 pode-se observar os limites padrões estabelecidos pela NR-15 dos principais compostos orgânicos.

Tabela 3: Limites para alguns contaminantes do ar de acordo com (NR-15).

Substância	Concentração (ppm) Até 48
	horas/semana
Acetaldeído	78
Acetona	780
Benzeno ^{a)}	---
Triclorometano	20
n-Hexano	----
Fenol	4
Tolueno	78

Fonte: NR-15

a) :*(Excluído pela Portaria n.º 03, de 10 de março de 1994)*

Como pode ser observado, os limites permitidos de COV em ambientes internos não ocupacionais até o momento ainda não existem. Além disto as normas brasileiras não apresentam limites para todos compostos quando comparado com as normas internacionais.

3.2 -FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado (POA). Os processos oxidativos avançados (POA) são processos que são baseados na produção e utilização de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Os radicais hidroxila são extremamente instáveis e reativos por causa de seu alto potencial de oxidação, permite a completa mineralização (oxidação total) de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental em tempos relativamente curtos. Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações utilizando oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e radiação ultravioleta (UV), o poder de oxidação de cada substância pode ser visto na Tabela 4 (MAHAMUNI e ADEWUYI, 2010).

Tabela4: Potenciais de oxidação para algumas espécies químicas.

Espécies oxidativas	Potencial redox (V)
Flúor (F_2)	3,00
Radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Permanganato de potássio (KMnO_4)	1,69
Ácido hipocloroso (HClO_2)	1,58
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,56
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxigênio (O_2)	1,23

Fonte: DOMÈNECH *et al.* (2001).

Os processos de tratamento podem ser divididos em dois grupos: sistemas homogêneos e heterogêneos. Os homogêneos ocorrem em uma fase e abrangem reações com ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e podem ser combinados com luz UV ou não. Os sistemas heterogêneos utilizam alguns semicondutores como catalisadores o que torna a utilização de radiação UV necessária para obtenção dos radicais hidroxila e oxidação dos compostos orgânicos (GÜLTEKIN e INCE, 2007). Na Tabela 5 podem-se observar os tipos de combinação comumente empregada.

Tabela 5: Processos Oxidativos Avançados

Sistema	Com irradiação	Sem irradiação
Homogênea	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /UV	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂
	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	
Heterogêneo	Semicondutor/UV	
	Semicondutor/ H ₂ O ₂ /UV	

Fonte: Adaptado de (GÜLTEKIN e INCE, 2007).

Os POAs são bastante eficientes na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes. São consideradas tecnologias limpas, não formam sólidos e não há transferência de fase dos poluentes (YANG *et al.*, 2005). Dentre os processos combinados apresentados na tabela anteriormente um que tem se destacado é a fotocatalise heterogênea.

3.2.1– Fundamentos da Fotocatálise Heterogênea

O processo de fotocatalise heterogênea é baseado na irradiação (geralmente UV com comprimento de onda abaixo de 400 nm) de um fotocatalisador geralmente semicondutores por causa de suas estruturas eletrônicas serem caracterizadas por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia. Quando um fóton de energia incide, (geralmente irradiação UV) sobre a superfície do semicondutor com energia $h\nu$, igual ou maior à energia de *band gap* (E_{bg}) do semicondutor, um elétron (e⁻) é promovido da BV para BC, gerando um buraco (h⁺) na banda de valência. O elétron e o buraco pode reagir com espécies doadoras ou aceptoras de elétrons adsorvidas na superfície do semicondutor frequentemente água e O₂ ou presentes nas interfaces sólido-líquido ou sólido-gás, ou ainda se recombinar, dissipando a energia absorvida (Figura 1) (HOFFMANN *et al.*, 1995).

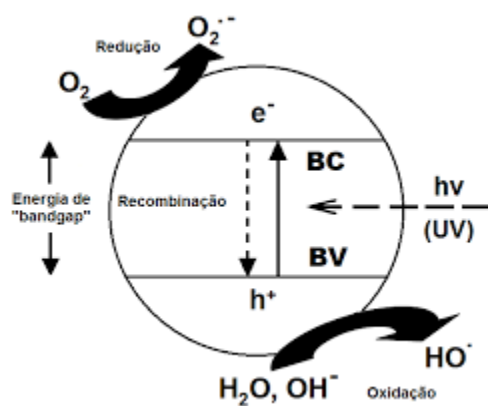
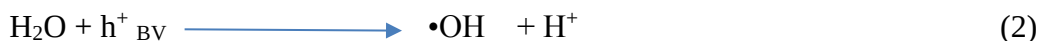
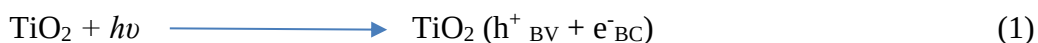


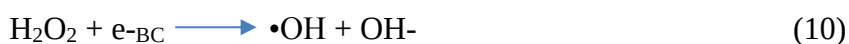
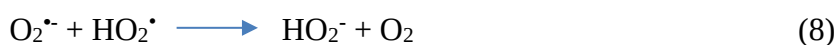
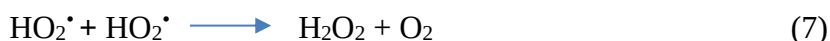
Figura 1: Fotoativação de um material semicondutor.

Esta recombinação pode ocorrer no interior da estrutura do fotocatalisador ou na superfície, desativando-o através da liberação de energia térmica, prejudicando dessa forma, a atividade fotocatalítica do semicondutor.

A via mais considerável de formação de radicais ($\bullet\text{OH}$), seguida por alguns pesquisadores, são relativas às reações de moléculas de água ou grupos OH^- , nos buracos (h^+) fotogeradas na banda de valência (BV) do semicondutor, são exibidas nas equações de 1 a 3 ou a transferência eletrônica direta do substrato orgânico (molécula) a ser degradado RX para o buraco (h^+) (Equação 4) (Al- Ekabi *et. al.*, 1996).



Como no processo de fotodegradação oxidativa o oxigênio tem a função de sequestrar o elétron da banda de condução (BC), formando o íon superóxido (O_2^-), conforme Equação 5, retardando as reações de recombinação e^-/h^+ (Al-Ekabi *et. al.*, 1988). Esse íon pode promover uma série de reações em cadeia (Equação 5-8) formando H_2O_2 e a partir dessa molécula há a geração de mais radicais hidroxila (Equação 9-11).





Um dos problemas principais para a aplicação em larga escala do TiO_2 como fotocatalisador é que o TiO_2 somente é ativado sob irradiação UV, mais especificamente radiação com comprimento de onda $< 387 \text{ nm}$ e, desta forma, não pode ser excitado utilizando-se radiação na região do visível (LEGRINI *et al.*, 1993; HOFFMANN *et al.*, 1995). A utilização da luz UV pode causar alterações mutagênicas ambiental além de provocar reações na pele que podem agravar doenças autoimunes, ou causar câncer de pele (MAVERAKIS *et al.*, 2010).

Neste sentido, o desenvolvimento de novos fotocatalisadores para o aproveitamento de luz solar na faixa da luz visível para degradação de poluentes tem se tornado o foco de muitos estudos atualmente. A redução da energia necessária para a ativação do catalisador (*band gap*) é alcançada através de diversos métodos como a adição de íons metálicos como: Pt, Zr, Pd, Au, Fe, Ni, Ag ou com átomos como nitrogênio (N) e enxofre (S) (CHOI *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2012; MAZROAI *et al.*, 2007; ASILTÜRK, *et al.*, 2009; HU, *et al.*, 2013).

3.2.2– O Dióxido de Titânio

Considerado o nono elemento de maior abundância no globo terrestre, o qual é encontrado em sua forma tetravalente, o titânio é extraído em maior quantidade nas formas de rutilo (TiO_2) ou ilmenita (FeTiO_3), sendo também encontrado em outras formas como silicatos e outros óxidos. O Ti apresenta-se como um metal dúctil, de baixa densidade e de alta resistência mecânica, com propriedades químicas fotoindutoras e semicondutoras, de custos e toxicidade relativamente baixos. O TiO_2 tem sido usada em diversas aplicações, tais como, células fotovoltaicas, purificação ambiental, anti-corrosivos, próteses e outros (MORGADO Jr, 2007).

Pode ser encontrado sob três diferentes fases cristalinas: broquita (ortorrômbica), anatásio (tetragonal) e rutilo (tetragonal). Elas estão estruturadas espacialmente na forma de octaedros de TiO_6 que são ligados por vértices e arestas e se organizam de diferentes maneiras no espaço, originando os titanatos lamelares, como pode ser observado na Figura 2 (DIEBOLD, 2003).

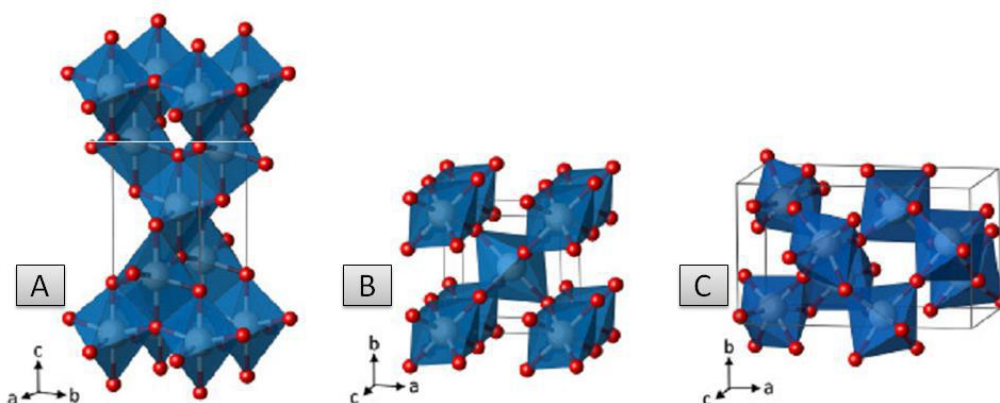


Figura 2: Estruturas cristalinas do (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita. (Adaptado de LANDMANN *et al.*, 2012).

Destas formas estruturais apresentadas somente o anatásio e a bruquita são fases metaestáveis, que se transformam exotermicamente de forma irreversível na fase rutilo, que é a fase termodinamicamente mais estável (LANDMANN *et al.*, 2012; SALEIRO *et al.*, 2010). As fases anatásio e bruquita são obtidas a temperaturas mais baixas (temperatura ambiente), praticamente não se observa a transição de fase. Já para a transição da fase anatásio para rutilo são necessárias temperaturas acima de 600 °C (DIEBOLD, 2003; LANDMANN *et al.*, 2012).

O TiO_2 é um ótimo fotocatalisador no espectro de luz ultravioleta próxima, contudo possui uma baixa eficiência de conversão de energia solar. Devido a este motivo algumas pesquisas visam a otimização do material no sentido de promover a absorção da luz na região do visível através de dopagens do TiO_2 (BRANDÃO, 2008).

3.2.2.1 Síntese de partículas de TiO_2 empregando fluidos supercríticos como antisolventes

Quando um fluido é submetido a condições acima de sua pressão e temperatura crítica, a condição supercrítica é atingida. Sob estas condições, são mescladas algumas propriedades dos fluidos nas fases líquida e gasosa, como a alta densidade características da fase líquida e a baixa viscosidade, compressibilidade e alta difusividade associada à fase gasosa (SUI e CHARPENTIER, 2012). Um dos solventes mais utilizados em

condições supercríticas é o dióxido de carbono (CO₂), pois a temperatura e pressão crítica do CO₂ são 31 °C e 7,38 MPa, respectivamente (BAHRAMI *et al.*, 2007). As vantagens do processo de CO₂ supercrítico são a sua condição de operação moderada, o estado padrão gasoso sob condições ambiente, a sua não toxicidade, não inflamável, se encontra em abundância na natureza, e o seu custo relativamente baixo em comparação com os solventes orgânicos (HAKUTA *et al.*, 2003). Por estar em estado gasoso em condição ambiente, é possível a separação completa do CO₂ do produto final, apenas por uma etapa de expansão, eliminando assim um processo posterior de separação entre solvente/produto (DE MARCO e REVERCHON, 2011).

A técnica *Supercritical Antisolvent* (SAS) significa a injeção de uma solução orgânica contendo o soluto de interesse através de um tubo capilar juntamente com um fluxo contínuo de fluido supercrítico, em condições que favorece a precipitação do soluto. O método consiste na ação do fluido supercrítico como antisolvente, solubilizando o solvente orgânico da solução, onde ocorre a difusão simultânea do solvente na fase supercrítica e do fluido supercrítico na solução, reduzindo o potencial do solvente e favorecendo a precipitação ou recristalização do soluto e a consequente formação das partículas (JUNG e PERRUT, 2001).

No trabalho de DA SILVA *et al.* (2014) precipitaram partículas de TiO₂ usando scCO₂ e isopropóxido de titânio (IV) como precursor, nas condições de 250 bar e temperatura de 60°C. Obtiveram partículas com área superficial de 418,5m² g⁻¹ e partículas esféricas com tamanho de aproximadamente 317 ± 3 nm.

Já no trabalho de ALONSO *et al.*, (2007), a precipitação de TiO₂ usando scCO₂ ocorreu com o precursor *diisopropoxititanium bis(acetylacetonate)* e comparado com o precursor isopropóxido de titânio (IV), as condições de pressão e temperatura foi estudado na faixa de 10,0-20,0 MPa e 200-300 °C. Nas condições máxima de temperatura e pressão proposta no trabalho (300°C 20,0 MPa) foi obtido partículas de TiO₂ anatase com forma esférica e tamanho de 200 nm e área superficial de 150 m² g⁻¹.

3.2.2.2 Síntese de partículas de TiO₂ usando líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) à temperatura ambiente são sais orgânicos no estado líquidos, ou se fundem até a temperatura de 100°C. Os LIs têm propriedades físico-químicas excelentes propriedades de solvatação com diversos materiais orgânico e inorgânico, também são amplamente utilizados como, reagentes, ou modelos em reações químicas e pode atuar como um estabilizador, devido à baixa tensão superficial pois sua composição, que consiste de íons positivos e negativos, bem como a sua baixa pressão de vapor, elevada capacidade de calor e a estabilidade química (CHOI *et al.*, 2008; ARMAND *et al.*, 2009; LAL VERMA *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2015; SHAHI *et al.*, 2015). Essas propriedades de nível molecular dos líquidos iônicos são de interesse em muitas áreas por causa da sua importância em uma variedade de processos tecnológicos, incluindo catálise, cromatografia de separação por membrana e em síntese de materiais (LAL VERMA *et al.*, 2012).

Estudos recentes têm mostrado que as propriedades dos LIs podem influenciar diretamente na síntese de partículas de TiO₂ com elevada área superficial. No estudo de SANG YOO *et al.*, (2005), foram preparadas partículas de TiO₂ via sol-gel usando diferentes líquido iônico e obtiveram partícula mesoporosas com área superficial de 478 a 265 m² g⁻¹.

No trabalho de NGUYEN e SHIM (2014) realizaram a síntese de grafeno/TiO₂ por um método solvotermico assistida por micro-ondas na presença de líquido iônico e usaram as partículas sintetizadas na reação fotocatalítica de azul de metileno. Os materiais sintetizados com líquido iônico obtiveram área superficial em torno de 150 m² g⁻¹ e obtiveram degradação de mais de 80% de azul de metileno.

3.2.3– Radiação UV e visível

A nossa maior fonte de radiação eletromagnética de forma natural é o sol. A radiação transmitida chega ao planeta terra em diversos comprimentos de onda do espectro eletromagnético (ELTBAAKH *et al.*, 2011).

A radiação pode ser emitida através da fusão e fissão nuclear, excitação térmica ou outro corpo emitindo radiação. Essa radiação não precisa de um meio para se propagar e

pode ser separado em diversas regiões como pode ser ilustrado na Figura 3 (MARIN, 2013).

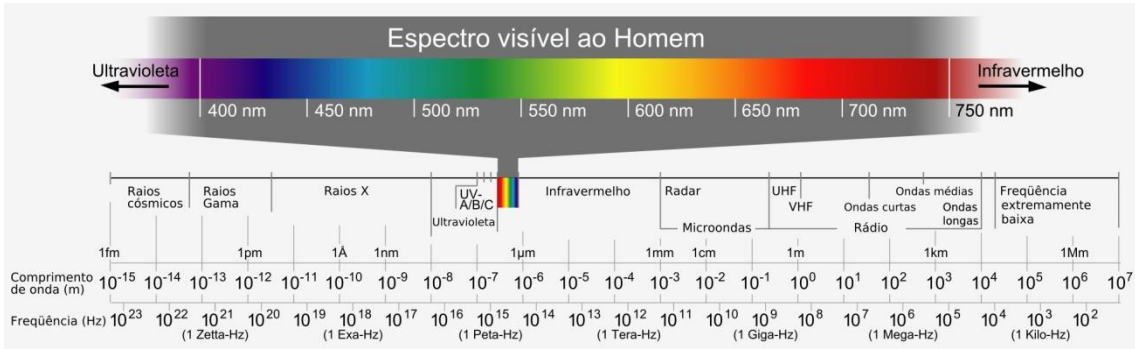


Figura 3: Espectro eletromagnético.Fonte:Wikipedia-https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro_visível

Uma propriedade importante da radiação UV é sua capacidade de excitar moléculas e consequentemente desencadear reações químicas. A radiação UV pode causar danos a saúde humana (MAVERAKIS *et al.*, 2010).

A radiação ultravioleta encontra-se no espectro eletromagnético em comprimentos de onda intermediários entre a luz visível e os raio X, variando de ~100 a ~400 nm de acordo com diferentes bandas de emissão, conforme pode ser visto na Tabela 6.

Tabela 6: Faixas de comprimento de ondas e energia do fóton da radiação UV

Nome	Comprimento de onda (nm)
Ultravioleta A	320-400
Ultravioleta B	280-320
Ultravioleta C	200-280

Fonte: (Fonte: USEPA, 1999).

A reação de fotocatalise está diretamente relacionada com o comprimento de onda emitido pela fonte de irradiação utilizada, assim como com o espectro de absorbância do catalisador escolhido. No caso do dióxido de titânio a energia de *band-gap* é de 3,2 eV, e corresponde ao comprimento de onda de 384 nm (HEWER, 2006).

3.2.4–Aplicações da fotocatalise

A fotocatalise vem sendo utilizada em várias áreas. Muitas dessas aplicações é para degradação de poluentes (orgânicos), antibactericida, superfícies auto-limpantes, e síntese de outros produtos.

Tratamento de efluentes

O sistema de fotocatalise com irradiação ultravioleta podem degradar poluentes orgânicos presentes em efluentes e mineralizar. Esta tecnologia pode ser utilizada como parte do sistema de tratamentos de efluentes de algumas indústrias. Alguns estudos relevantes têm mostrado a eficiência da aplicação da técnica de fotocatalise heterogênea como no estudo de CHOI *et al.*, (2014), que utilizaram fotocatalisadores dopados com TiO_2 utilizando vários tipos de lâmpada como UV e fluorescente para o tratamento de águas residuais e obtiveram ótima eficiência de degradação dos micropoluentes de indústrias farmacêuticas, o acetaminofeno e carbamazepina.

Purificação de ar

A aplicação da fotocatalise também se dá em fase gasosa, principalmente na aplicação da degradação de poluentes atmosféricos. Muitos trabalhos são direcionados para degradação de compostos orgânicos do ar interior, como é o caso do trabalho de DEBONO *et al.*, (2013) utilizaram o fotocatalisador TiO_2 P-25 Degussa sob a irradiação UV para degradação de decano em níveis ppb, poluente significativo em ambientes fechados. A reação foi conduzida em um reator batelada e foram obtidos remoção do composto orgânico de aproximadamente 90% em um tempo reacional de 15 horas. Já no trabalho de BIANCHI *et al.*, (2014) degradaram acetona, acetaldeído e tolueno em fase gasosa, sob luz UV utilizando diferentes tipos TiO_2 comercial (P-25, PC 105, 1077, AT-1) em escala nano métrica e micrométrica. Para os catalisadores P-25, PC 105 e 1077 ocorreu a completa degradação da acetona e acetaldeído no tempo de no máximo 90 minutos e 49 e 46% respectivamente para o catalisador AT-1. Já para o tolueno a remoção ficou em torno de 50 % para todos os catalisadores e tempo de reação de 6 horas. Outro exemplo pode se visto no trabalho de KIM *et al.* (2012) que realizaram a degradação de tolueno e xileno em fase gasosa e utilizaram zircônio dopado com $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ($\text{Zr}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) no campo de luz UV e visível. Estes autores compararam a eficiência de

degradação com o TiO_2 P-25 degussa, tendo como resultado o $(\text{Zr}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)$ que apresentou maior atividade fotocatalítica tanto sob a luz visível quanto na luz UV do que o TiO_2 P-25 degussa.

Superfícies Autolimpantes

Alguns fotocatalisadores são utilizados na construção civil, geralmente nas paredes exteriores dos edifícios onde estão sujeitos a gases dos escapamentos de automóveis, que proporcionam a auto-limpeza dos edifícios, tornando a superfície oxidante e hidrofílica mantendo o exterior do edifício limpo. SHEN *et al.*, (2015) realizaram a síntese de concreto com TiO_2 a atividade catalítica do material foi testada na degradação de azul de metileno o qual conseguiram remover cerca de 95% no tempo de 150 minutos numa proporção de catalisador de 7,5%.

Síntese de biodiesel

A fotocatalise também é aplicada na produção de biodiesel. CORRO *et al.*, (2013) produziram biodiesel a partir de óleo bruto de *Jatropha curcas* utilizando o fotocatalisador ZnO/SiO_2 irradiado com luz UV para esterificação de ácidos graxos livres.

Produção de Hidrogênio

Pode-se citar também a reforma a vapor para produção de hidrogênio; ALMAZROAI *et al.*, (2007) produziram hidrogênio a partir do metanol utilizando TiO_2 dopado com diversos metais (Pd, Pt e Au) tendo como fonte de iluminação lâmpada UV. No trabalho de LANESE *et al.*, (2013) produziram hidrogênio através da fotocatalise de uma solução aquosa de ácido fórmico em um catalisador de cobre/ TiO_2 a temperatura ambiente.

3.3 – A POLIANILINA

Por muito tempo muitos acreditavam que os polímeros eram isolantes elétricos. Porém este conceito começou a ser mudado por volta dos anos 70, com a descoberta de polímeros orgânicos condutores de eletricidade, que se destacaram quando SHIRAKAWA sintetizou o poliacetileno e em 1977, pois ao dopar o poliacetileno com

iodo descobriu-se a possibilidade de conduzir eletricidade através do plástico e deu início a uma nova classe de polímeros chamada *polímeros intrinsecamente condutores* (SHIRAKAWA *et al.*, 1977). O resultado do experimento no filme de poliacetileno proporcionou um aumento significativo na condutividade do material. Desde então a comunidade científica se motivou em busca de novos polímeros e o reconhecimento destas descobertas veio no ano de 2000, quando SHIRAKAWA, HEEGER e MACDIARMID ganharam o Prêmio Nobel de Química (ALEXANDRINO, 2012).

Dentre os polímeros intrinsecamente condutores, a polianilina (PAni) têm se destacado nas pesquisas científicas por conta de sua estabilidade química em condições ambientais, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo e fácil processamento. Além da PAni existem outros polímeros condutores em destaque como o polipirrol (PPY), poliacetileno (PAC), politiofeno (PT), poli (p-fenileno) (PPP) e o poli(p-fenileno vinilideno) (PPV). Observa-se as estruturas de alguns dos polímeros citados na Figura 4. (ROTH e GRAUPNER, 1993; BHADRA *et al.*, 2009; SAROOP *et al.*, 2005).

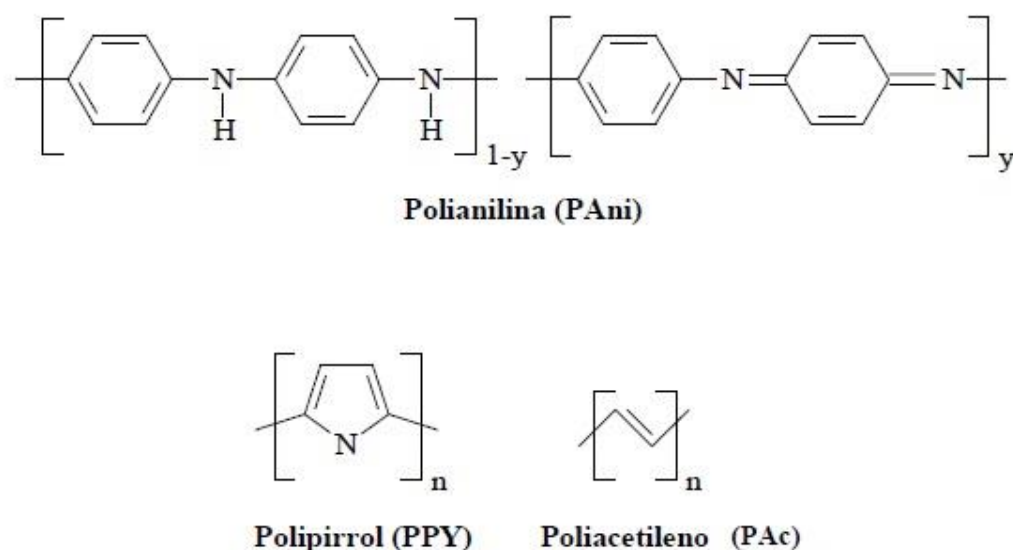


Figura 4: Estrutura de alguns polímeros condutores (BHADRA *et al.*, 2009; SAROOP *et al.*, 2005)

Os materiais sólidos cristalinos são classificados por meio da sua estrutura de bandas e podemos observar na Figura 5 que a distinção entre um material isolante e um semiconductor (Figura 5a e 5b) se faz por meio da largura da banda de energia proibida, conhecida como energia de *gap* ou *band gap*. Os materiais semicondutores possuem uma separação intermediária em escala de energia entre as bandas de valência e de condução, conforme visto na Figura 5b. Para um material condutor existe a sobreposição das bandas

de valência e de condução, inexistindo uma banda de energia proibida, e os elétrons podem se movimentar livremente pelo sólido (KITTEL, 2005).

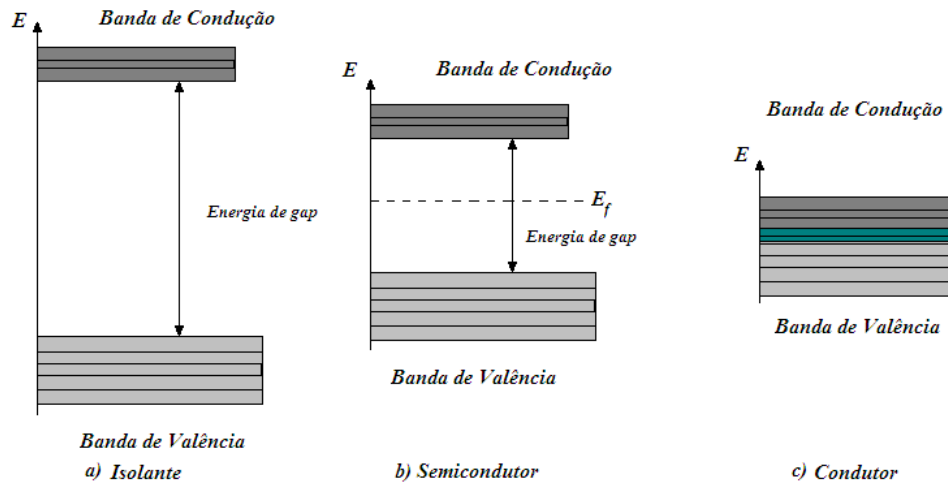


Figura 5: Representação das bandas de condução e valência nos materiais. Adaptado (SILVA, 2010).

Quando colocado na temperatura do zero absoluto (0 K) todos os níveis de energia da banda de valência estão preenchidos, enquanto que os da banda de condução estão vazios, como pode ser visualizado na Figura 6a. Diante disto, a energia inicial do sólido, possui um valor igual à metade do valor de separação da energia de *gap*. Na medida que aumenta a energia térmica os elétrons vencem a energia de *gap*, passando para os níveis da banda de condução (Figura 6b), portanto, a condutividade elétrica do semicondutor aumenta. O espaço deixado na banda de valência pelo elétron promovido à banda de condução também participa do processo comportando-se como uma carga positiva. Estes são conhecidos como buracos ou lacunas (PANKOV, 1971).

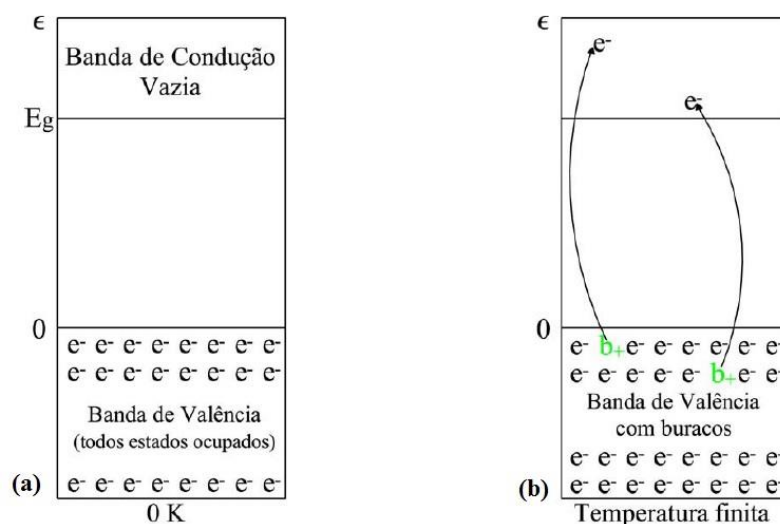


Figura 6: Diagrama de bandas de um semicondutor. Fonte: <http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap15.pdf>.

Cada material tem sua faixa de condutividade elétrica, inclusive os polímeros intrinsecamente condutores que dependem de alguns fatores para apresentar boa condutividade, tais como, dopantes, pureza dos reagentes e etc. Podemos visualizar os valores das condutividades elétricas de alguns materiais na Figura 7.

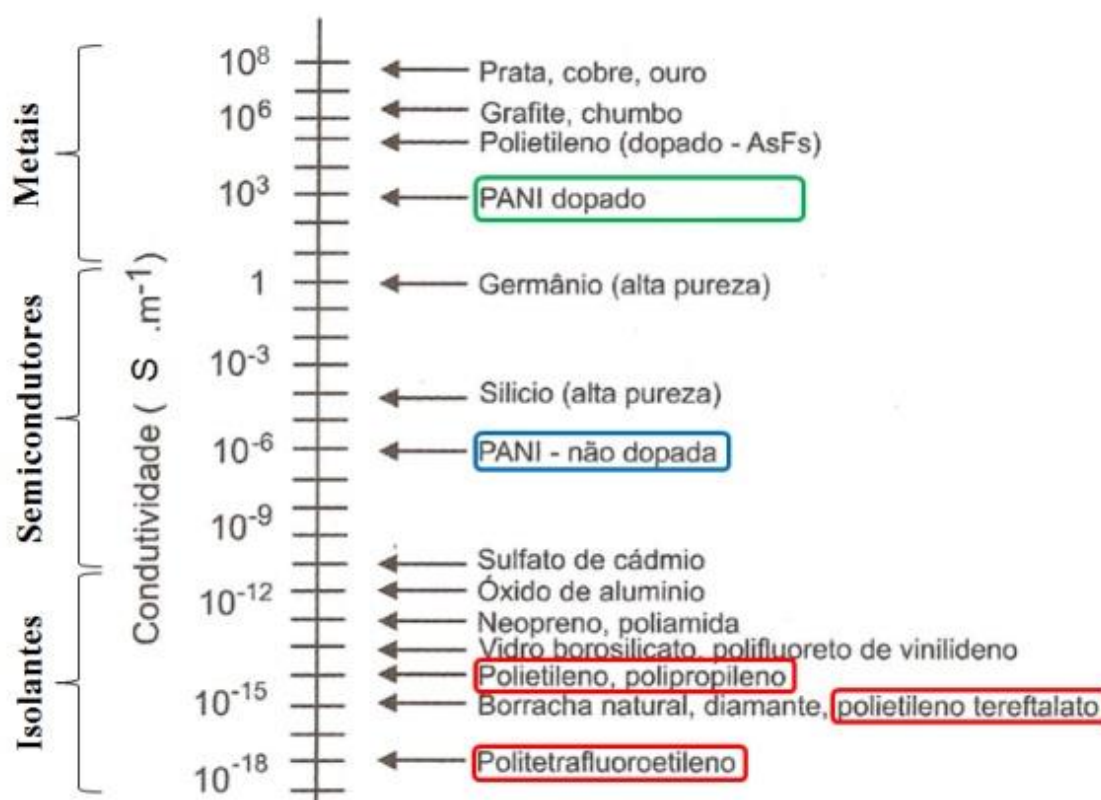


Figura 7: Condutividade elétrica dos materiais (Adaptado de ELSCHENER, 2011).

A polianilina é um polímero conjugado que pode apresentar-se em diferentes estados de oxidação. Pode-se observar na Figura 8 as estruturas da polianilina, a fórmula **Y** tem estruturas reduzidas “benzênicas” e a forma 1-y com estruturas oxidadas “quinolídicas”, onde os valores de y variam entre 0–1 (MITZAKOFF, 1997).

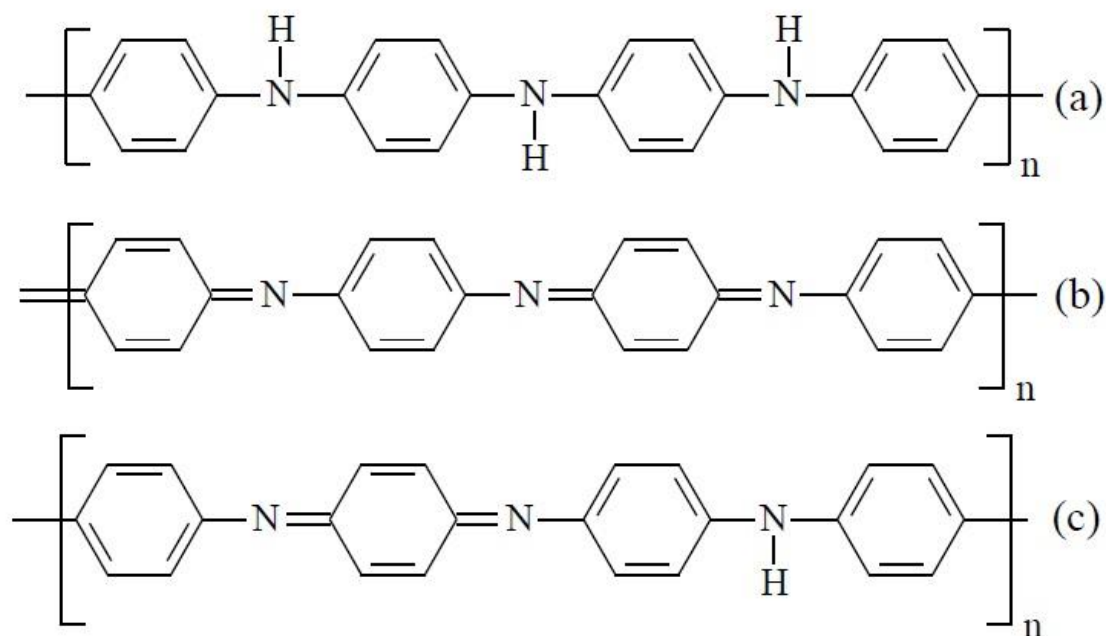


Figura 8: Estados de oxidação da PAni: a) leucoesmeraldina, b) pernigranila e c) esmeraldina (BHADRA *et al.*, 2009).

Podemos visualizar na Figura 9 a estrutura química geral da polianilina (MACDIARMID e EPSTEIN, 1989; ALEXANDRINO, 2012).

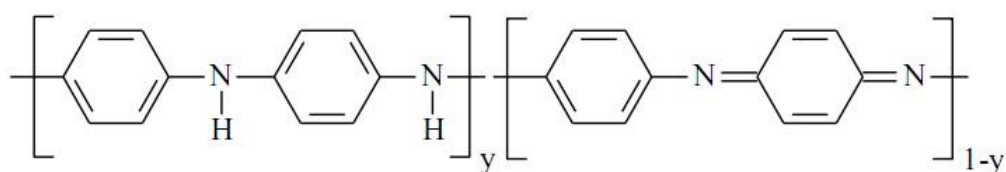


Figura 9: Estrutura química da PAni (ALEXANDRINO, 2012).

Sua classificação se dá a partir do valor de **Y**. Quando o valor de Y=1 a polianilina é chamada de leucoesmeraldina; quando Y=0,5 é denominada esmeraldina ou base esmeraldina (PAni EB), e Y=0 é chamada pernigranila e sua propriedade de condutividade elétrica se dá a partir da dopagem. A estrutura esmeraldina se torna condutora através do processo de dopagem, dependendo do dopante chega a ter condutividade com valores bem próximos de materiais condutores como, por exemplo, o

cobre e o chumbo. A estrutura esmeraldina se torna condutora através do processo de dopagem, dependendo do dopante chega a ter condutividade com valores bem próximos de materiais condutores como, por exemplo, o cobre e o chumbo.

3.3.1 – Síntese da Polianilina

A polianilina pode ser sintetizada na forma de pó utilizando-se a rota química ao qual um oxidante químico é usado, ou na forma eletroquímica através de filmes finos pela oxidação do monômero sobre diferentes eletrodos (MATTOSO, 1996).

A síntese química da polianilina possui a vantagem de produzir polímeros de cadeias longas e de elevado grau de pureza, em grandes quantidades, pode ser obtido diretamente no estado dopado e é caracterizado por ser um pó de cor verde (MANOHAR *et al.*, 1991). A síntese química da PANi é realizada usando uma grande diversidade de oxidantes como, persulfato de amônia ((NH₄)₂S₂O₈), dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), iodato de potássio (KIO₃) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e sempre em meios ácidos na presença geralmente de (HCl) ácido clorídrico, (H₂SO₄) ácido sulfúrico, (H₃PO₄) ácido fosfórico, (C₄H₆O₆) ácido tartárico e também são utilizados ácidos orgânicos e poliácidos. O sistema mais utilizado é o persulfato de amônia em soluções de HCl com concentrações de anilina variando entre 0,01 e 2 mol L⁻¹ (MATTOSO, 1996).

A síntese pela rota eletroquímica é utilizada quando não requer a produção de grandes quantidades de polímeros, ao qual são formados filmes finos sobre a superfície do eletrodo (MITZAKOFF, 1997). Uma das vantagens deste método é a caracterização *in situ* do polímero através de técnicas como espectroscopia, voltametria cíclica, impedância e Raman, e não é necessária à utilização de agente oxidante e catalisador (GENIES *et al.*, 1990; AMEEN *et al.*, 2010).

As características estruturais e morfológicas dos filmes finos formados na síntese eletroquímica estão diretamente ligadas com as condições de eletropolimerização. Diversas pesquisas estão sendo realizadas para selecionar condições apropriadas de síntese que aperfeiçoem a condutividade elétrica e demais propriedades do polímero (WANG *et al.*, 1988; MATTOSO *et al.*, 1994). O processo de eletropolimerização se dá pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte comumente ouro e

platina, zinco (AMEEN *et al.*, 2010) e outros como carbono vítreo e os métodos mais usados são os de corrente e potencial controlados (MATTOSO, 1996).

Também são diferentes os meios de síntese como o apresentado no trabalho de GIZDAVIC-NIKOLAIDIS *et al.*, (2012) sintetizaram a polianilina via polimerização utilizando micro-ondas e os oxidantes persulfato de amônio($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) e iodeto de potássio (KIO_3) os autores variaram os níveis de energia de micro-ondas e mantiveram a temperatura constante de 24 ± 1 ° C, com tempo de reação de 10 min. Os autores concluíram que quanto maior a potência aplicada na síntese maior será o peso molecular da PANi, as amostras apresentaram áreas de superfície mais elevadas quando comparados com a PANi sintetizado pelo método convencional e o oxidante que apresentou o maior rendimento foi o iodeto de potássio. JEVREMOVIC *et al.*, (2014) prepararam a polianilina via micro-ondas utilizando iodeto de potássio variando as concentrações de HCl. Segundo os autores as amostras apresentaram diferenças na morfologia, dependendo do valor de pH (ou seja, a concentração de HCl) para a qual estes produtos foram obtidos.

Outros meio utilizado para síntese de polianilina é o supercrítico. DU *et al.*, (2005) sintetizaram microtubos de polianilina pela polimerização de anilina com o oxidante persulfato de amônio com CO_2 supercrítico. A síntese foi realizada com a adição da solução inicial de persulfato de amônio em meio ácido HCl e um emulsificante dodecil sulfato de sódio (SDS) condicionada no vaso reacional um autoclave e o CO_2 foi comprimido até a 8,5 MPa, usando uma bomba de seringa de alta pressão, em seguida a anilina foi dissolvida no sistema supercrítico de CO_2 e lentamente polimerizado. Os microtubo de PANi produzida têm diâmetros com cerca de 120 nm e comprimentos de cerca de alguns micrômetros.

Já no trabalho de PHAM *et al.*, (2010) realizaram o preparo de nanofibras de polianilina (PANi) via polimerização oxidativa da anilina em meio ácido de HCl (1 M) com o persulfato de amônio no sistema de CO_2 supercrítico. A reação foi conduzida em um reator de 500 mL em temperatura de 10°C e o CO_2 foi comprimido para dentro do reator até 5,53 MPa, usando uma bomba de seringa de alta pressão o sistema foi agitado continuamente. Inicialmente a solução de persulfato de amônio e HCl foi colocada no reator e comprimida com CO_2 até 13,9 MPa, em seguida a solução de anilina e HCl foi adicionada lentamente e ocorreu a polimerização no CO_2 /interface de solução aquosa, a reação durou 5 horas. Os autores concluíram que a PANi sintetizada em meio supercrítico com CO_2 apresentou maior rendimento de 63,04% sem surfactante quando comparado

com a síntese convencional 42,3% com surfactante e diâmetro médio variando de 30-70 nm enquanto que no convencional é de aproximadamente 100 nm.

3.3.2 – Nanocompositos de Polianilina

Os materiais compósitos são formados por dois ou mais materiais, produzindo propriedades, muitas vezes, melhores do que um único material, geralmente são usados para se obter um efeito sinérgico dos materiais em um processo. A síntese de compósitos e nanocompósitos de PANi se dá normalmente pela polimerização oxidativa da anilina *in situ*, na presença de nanopartículas de catalisadores em sistema coloidal, geralmente em solução ácida e na presença do oxidante persulfato de amônio e sempre em temperaturas abaixo de 0°C, com sistema purgado com N₂. Alguns pesquisadores como LI *et al.* (2008) notaram a presença de PANi (na forma de sal de emeraldina) sobre a superfície do catalisador TiO₂ através da microscopia eletrônica de varredura.

ANDREA *et al.* (2005) investigaram as propriedades óticas e fotoeletroquímicas de compósitos de nanocristais de TiO₂ com o polímero poly [2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-p-fenilenovinileno] (MEH-PPV). Os filmes compósitos mostraram uma maior fotoatividade quando comparados aos componentes isolados, bem como forte absorção até aproximadamente 550 nm. LI *et al.* (2008) reportaram uma série de nanocompósitos PANi-TiO₂, variando o conteúdo de PANi, aplicados à degradação fotocatalítica do fenol sob radiação visível. MUKTHA *et al.* (2007) investigaram a preparação de filmes nanocompósitos com matriz de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) dopada com nanopartículas de titânia, que apresentou boa atividade fotocatalítica na degradação de corante. WANG *et al.* (2009) prepararam nanocompósitos TiO₂/P3HT por mistura de diferentes quantidades de TiO₂ e P3HT em solução de clorofórmio. Os espectros de refletância difusa UV-vis mostraram que os materiais obtidos possuem forte absorção na faixa do visível, entre 400-700 nm (Figura 10).

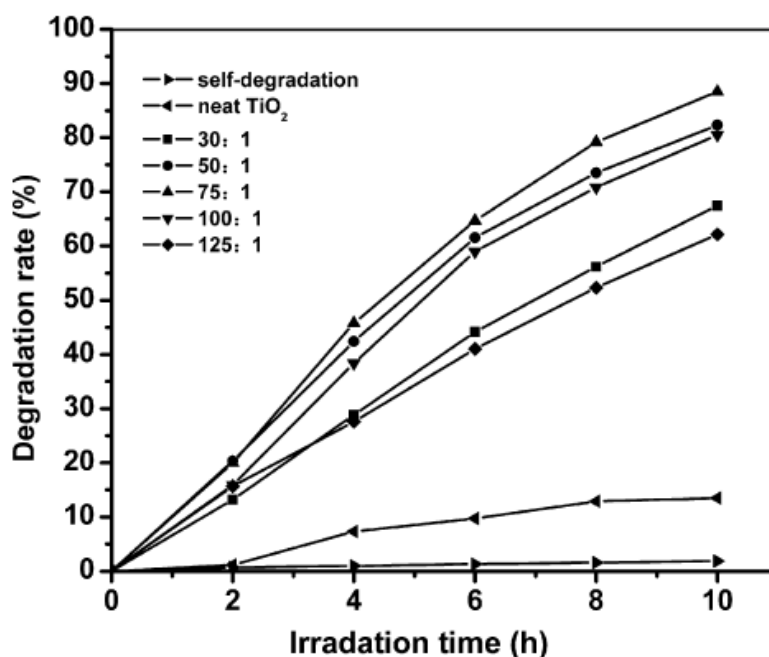


Figura 10- Comparação da degradação fotocatalítica do metilorange na presença de TiO₂/poli(3-hexiltiofeno) com diferentes razões molares, sob radiação de luz visível. (WANG *et al.*, 2009)

Foi sugerido ainda um mecanismo onde o P3HT atua como um sensibilizador, diminuindo o *band-gap* de energia do TiO₂ e melhorando a atividade fotocatalítica (Figura 11). A partir do que foi exposto, considerando que a fotocatalise heterogênea é uma alternativa para a destruição rápida e eficiente de poluentes ambientais e que o TiO₂ é um dos fotocatalisadores mais utilizados neste processo, justifica-se o interesse em estudar formas de suportar o TiO₂, visando melhorar a eficiência do processo fotocatalítico como um todo. A obtenção de compósitos TiO₂/polímero propicia uma melhor adsorção dos poluentes, promovendo uma alta concentração de moléculas orgânicas no entorno dos sítios fotocatalíticos, melhorando a transferência de carga próximo à superfície do fotocatalisador, prevenindo a recombinação de carga elétron/lacuna no TiO₂. Além disso, ocorre aumento da área superficial e do tamanho da partícula, permitindo uma fácil recuperação do catalisador do meio reacional.

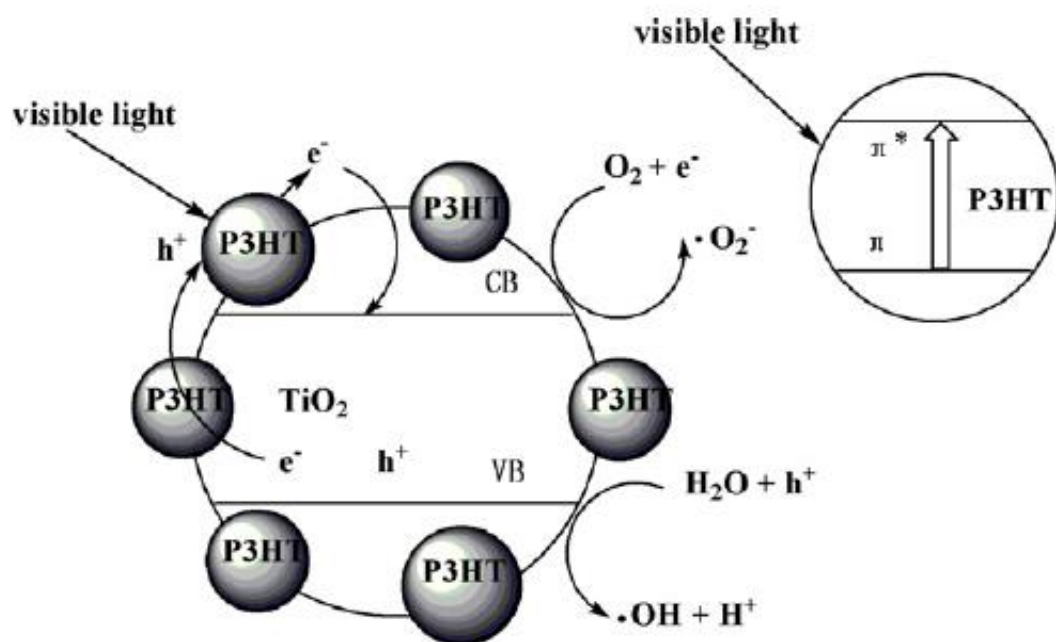


Figura 11 - Mecanismo proposto da atividade fotocatalítica dos compostos TiO_2 /poli(3-hexiltiofeno) sob radiação de luz visível. (WANG *et al.*, 2009)

O preparado dos nanocompósitos de PANi/ TiO_2 se diferencia principalmente pela utilização de diferentes precursores de TiO_2 . No trabalho de ZHANG *et al.* (2006) sintetizaram-se nanocompósitos de PANi/ TiO_2 com nanopartículas de dióxido de titânio comercial (anatásio, 27 nm, Zhoushan Mingri Nanomaterials Ltd.Co., Zhejiang, China) em meio ácido (HCl) e obtiveram resultados de absorção na luz UV, mas também pode-se absorver a luz visível e infravermelho próximo.

Já no estudo de RADOIČIĆ *et al.* (2013) utilizaram como precursor de TiO_2 o tetracloreto de titânio (TiCl_4) e obtiveram nanopartículas de TiO_2 ($d = \sim 4,5$ nm). Foi realizada a polimerização oxidativa de anilina com peroxidissulfato de amônio em água, sem a adição de ácido variando as proporções molares de TiO_2 /anilina em de 50, 100 e 150 e realizaram testes catalíticos dos nanocompósitos para degradação do rodamina B e azul de metileno. Estes autores conseguiram partículas com tamanho médio de 4,5 nm e a camada de PANi adsorvida uniformemente sobre a superfície de TiO_2 . A absorção na faixa do ultravioleta foi a mesma tanto para o TiO_2 puro quanto para os nanocompósitos nas diferentes proporções, porém na faixa do visível apenas os nanocompósitos PANi/ TiO_2 obtiveram maior absorção, dando destaque para o de menor proporção molar TiO_2 /anilina. As melhores atividades fotocatalíticas usando luz visível foram observadas quando foram usadas as proporções molares TiO_2 /anilina de 50 e 100, no caso da degradação do azul de metileno, 55 e 57% de eficiência, respectivamente. Na degradação

da rodamina B, a razão molar TiO_2 /anilina de 100 proporcionou 96% de eficiência, sendo que o TiO_2 puro apresentou eficiência de apenas 5%.

Alguns autores utilizam surfactantes no processo de polimerização com o intuito de observar como os tensoativos podem afetar a condição de polimerização, cinética e propriedades finais dos nanocompósitos. YAVUZ e GÖK, (2007) realizaram a polimerização oxidativa da anilina com persulfato de amônia como oxidante em meio ácido, e utilizaram três tipos de surfactantes: um aniônico (dodecilbenzenossulfonato de sódio- DBSNa), um catiônico (brometo de tetradeciltrimetilamônio - TTAB), e surfactantes não iônicos (poli (óxido de etileno -Tween 20). O mecanismo da reação de polimerização com tensoativo pode ser visto na Figura 12. As nanopartículas são revestidas pelo surfactante antes de serem agrupadas na polianilina. Esse processo apresentou várias vantagens, pois, como aumentou a solubilidade em solventes orgânicos, se impediu a agregação das nanopartículas durante a síntese. Os nanocompósitos PAni/ TiO_2 produzidos pelo surfactante catiônico (TTAB) obtiveram melhor condutividade elétrica $2.27 \text{ (S cm}^{-1}\text{)}$, já a PAni/ TiO_2 sem tensoativo apresentou uma condutividade de $0,41 \text{ (S cm}^{-1}\text{)}$. Apresentaram também significativo rendimento em massa de nanocompósito produzido, 2,15 g quando utilizaram o TTAB e apenas 1,3 g sem surfactante.

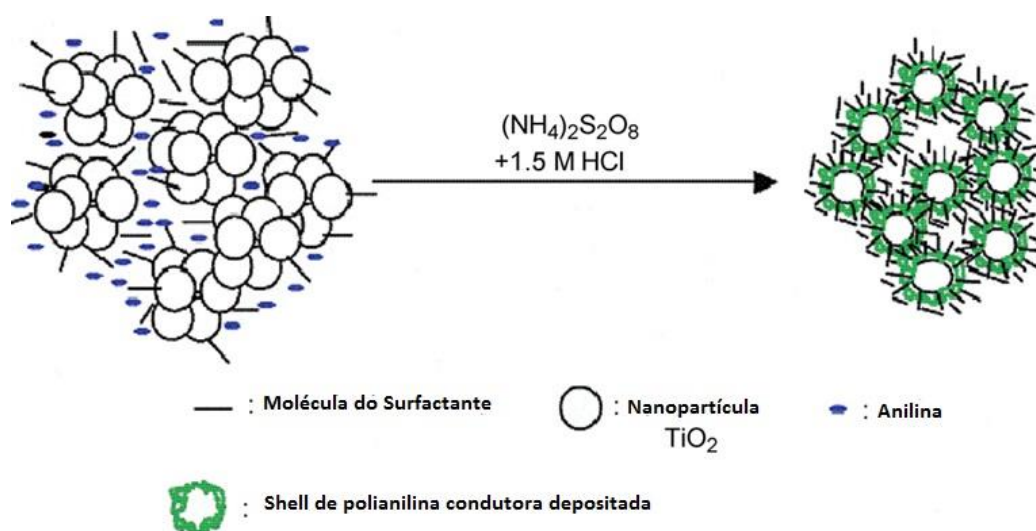


Figura 12: Formação dos nanocompósitos usando surfactantes. (Adaptado de YAVUZ e GÖK, 2007).

O surfactante DBSA (dodecilbenzenossulfonato) foi usado no trabalho de DAS e MANDAL (2012) para formação de nanocompósitos de PAni/ BaTiO_3 - $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e obtiveram como resultado uma melhora nas propriedades dielétricas de absorção de

micro-ondas, aumentando-se a faixa de frequência do material, atingindo níveis de absorção de 97%.

3.3.3 - Imobilização Do Catalisador Em Suportes

Para que sejam otimizados e obtenham-se melhores eficiências nos processos de fotodegradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa tem-se utilizado técnicas de impregnação de catalisadores. Deste modo, diversas técnicas têm sido utilizadas para executar a impregnação de maneira que o catalisador tenha uma distribuição uniforme nos diferentes tipos de suporte. Dentre as técnicas podem ser citadas o *Dip coating* e o *Spin coating*.

3.3.3.1 - Dip coating

Existem várias técnicas de imobilização do catalisador na superfície de um substrato e formar uma película fina, estas técnicas possibilitam a formação controlada da espessura do filme. Uma das técnicas mais utilizadas para a formação de filmes finos através de precursores em suspensões é o *dip coating*. Este método tem como processo de funcionamento a submersão e retirada perpendicular do substrato dentro da solução contendo o precursor (RAUT *et al.*, 2011)

Este procedimento de imersão e retirada do substrato deve ser realizado com velocidade controlada. As etapas do processo de *dip coating* podem ser visualizadas na Figura 13 e estão nomeadas como imersão, início, deposição, evaporação e drenagem.

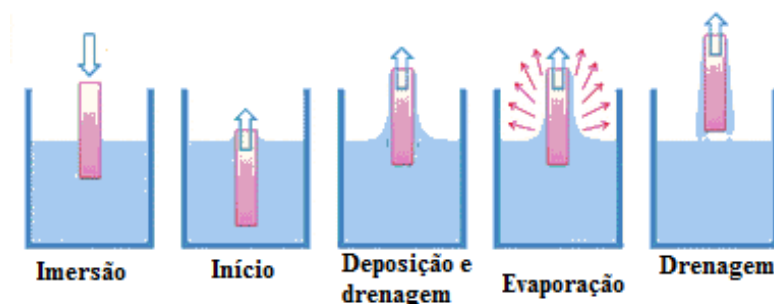


Figura 13: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por *dip-coating* (Adaptado de RAUT *et al.*, 2011).

3.3.3.2 - Spin coating

O método *spin coating* tem como primeiro passo depositar gotas da suspensão inicial em um substrato estacionário formando uma poça. Logo após, inicia-se a rotação do substrato espalhando a suspensão pela área do substrato, algumas suspensões são jogadas para fora. Em seguida, evapora-se a suspensão junto com o aumento da velocidade de rotação e finalmente, são formados os filmes finos como podem ser vistos na Figura 14 (CHEN *et al.*, 2013).

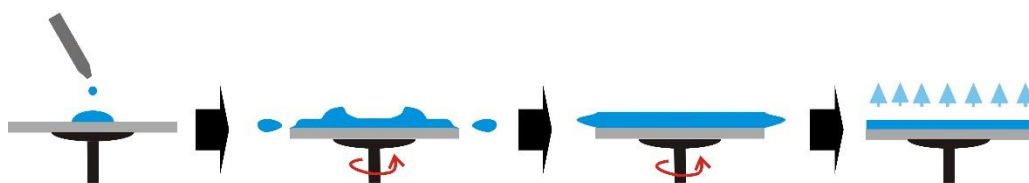


Figura 14: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por spin-coating. Fonte:Wikipedia- https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_SpinCoating.jpg

A baixas velocidades de rotação, a solução de revestimento espalha-se sobre o substrato, e a uma velocidade de rotação elevada películas muito finas são formadas. A espessura da película é controlada por parâmetros tais como o tempo e a velocidade de rotação, bem como a viscosidade e concentração da solução de revestimento (WANG *et al.*, 2006).

3.3.3.3 - Tipos de suportes

Desde a década de 80 que surgiu a idéia de imobilizar um fotocatalisador sobre um suporte inerte desde então tem sido amplamente utilizado com a justificativa de eliminar os processos de separação de fase (TURCHI e OLLIS, 1988; POZZO *et al.*, 1997; SHAN *et al.*, 2010).

Algumas características são de relevante interesse para se obter um bom suporte como por exemplo: Deve haver forte afinidade entre o fotocatalisador e o suporte para a fixação estável do catalisador; a atividade fotocatalítica não deve ser afetada pelo método

de fixação escolhido; deve proporcionar uma elevada área superficial específica; em alguns casos apresentar afinidade forte para adsorção de poluentes a ser degradado; devem ser evitados a lixiviação do fotocatalisador da superfície do suporte devido as condições de reação; o compósito fotocatalisador-substrato deve ser estável durante as operações de longa duração e apresentar estabilidade contra a degradação por radicais oxidantes fortes gerados pelo fotocatalisador quando a superfície for irradiada (SHAN *et al.*, 2010; SINGH *et al.*, 2013)

Com este propósito, vários estudos foram realizados sobre imobilização de partículas de fotocatalisador em diversos tipos de suportes. O mais comum e mais utilizado em diversos sistemas de reação em fase gasosa ou em fase líquida é o vidro (BIANCHI *et al.*, 2012), esferas de vidro (NASONOVA *et al.*, 2010; SHEN *et al.*, 2012), leito fixo de lã de vidro ou vidro sinterizado (BOUAZZA *et al.*, 2008); sílica gel (ADJIMI *et al.*, 2014), metais (IVANOVA *et al.*, 2013; BIANCHI *et al.*, 2012), materiais cerâmicos (RONG *et al.*, 2015), polímeros (PINHO *et al.*, 2015), PET (SÁNCHEZ *et al.*, 2006).

Outros materiais incomuns também têm sido estudados como: celulose (MONTEIRO *et al.*, 2015b), aço inoxidável (BIANCHI *et al.*, 2012), carvão ativado (HORIKOSHI *et al.*, 2013), argilas (TODOROVA *et al.*, 2014), espumas (MASSON *et al.*, 2015), paredes do reator (ALBERICI e JARDIM, 1997; EINAGA *et al.*, 2002; THEVENET *et al.*, 2014) e etc.

Geralmente, o vidro de borosilicato é utilizado como o substrato de revestimento porque podem suportar uma temperatura elevada e estabilidade contra a fotodegradação ocasionada pelos radicais oxidantes gerados pelo fotocatalisador (SHAN *et al.*, 2010). Usualmente são utilizados reatores anular de vidro e o catalisador são suportados na parede interior do tubo anular de vidro; a lâmpada é inserida no centro do tubo irradiando o catalisador e o fluxo de gás que passará pelo leito. No trabalho de ALBERICI e JARDIM (1997), utilizaram um reator de tubo de vidro para degradação de 17 tipos de compostos orgânicos voláteis. O TiO_2 foi suportado na parede do reator através de uma pasta que foi passada diversas vezes até formar um filme com espessura de 5,3 μm em seguida passaram o fluxo de gás desejado no leito do reator e obtiveram elevadas eficiências de degradação.

O vidro também é usado como suportes através de cilindros ou esferas que preenchem o leito do reator tubular como o caso do estudo de VERBRUGGEN *et al.* (2011), estudaram a reação em fase gasosa na degradação do etileno. Os autores

imobilizaram comercial TiO_2 Aerolyst® 7710 (Evonik) o reator foi constituído por uma lâmpada UV colocada no centro e a esferas de vidro revestida com o catalisador foram carregadas no espaço entre a luz e a parede do reator colocada na horizontal. Os autores obtiveram degradação de 97% para 75 ppmv de etileno no ar.

Outros trabalhos foram desenvolvidos utilizando o fotocatalisador em pó depositado no leito fixo do reator e estas mesmas configurações serão utilizadas no desenvolvimento deste estudo. No trabalho de DENG *et al.* (2002), foram realizadas diferentes sínteses de TiO_2 e o efeito de sulfatação sobre a atividade do fotocatalisador para a fotodegradação de hexano (470 ppm), benzeno (860 ppm) e metanol (1100 ppm) em fase gasosa. A foto oxidação foi realizada em um micro reator de leito fixo de vidro sinterizado e foi utilizado 0,3 g (20-40 mesh) de catalisador. Os autores obtiveram melhores resultados de degradação para o TiO_2 sulfatada cerca de 39,8% para hexano, 16,8% para benzeno e 73,7% para metanol.

Já no trabalho de LILLO-RÓDENAS *et al.* (2007), foram utilizados TiO_2 na forma de pó e suportado em pellets a base de carbono em diferentes formatos para foto oxidação de propeno na concentração de 100 ppm utilizando radiação UV. A configuração do sistema reacional é composta por um reator de quartzo vertical e o fotocatalisador é colocado sobre um leito de lã de quartzo lavada. O peso de fotocatalisador utilizado nestas experiências foi de 0,17g para TiO_2 puros e 0,24 g para os catalisadores suportados em carbono. A lâmpada de UV foi colocada ao lado do reator de quartzo, paralela ao eixo do reator com 1 cm de distância. Nos resultados apresentados o TiO_2 P25 em pó foi o que obteve melhores resultados, degradações de 97% e para o pior resultado degradação de 70% em uma vazão de alimentação de 7,5 mL/min.

BOUAZZA *et al.* (2008a) também fizeram uma comparação entre TiO_2 P 25 em pó, TiO_2 P 25 pelletizado e pelletizados com aditivos de MCM-41, zeólita NaY, zeólita 13X, quadro orgânico metálico, sílica precipitada, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , a lã de vidro e de lã de quartzo para fotodegradação de propeno (100 ppm). O sistema reacional foi o mesmo utilizado no trabalho citado anteriormente LILLO-RÓDENAS *et al.* (2007), porém neste foram usados 0,11 g do catalisador puro no leito fixo do reator formando uma camada de 1 mm de pó e 0,16 g do catalisador suportado. O TiO_2 P 25 em forma de pó foi o que apresentou 100% de conversão seguidos do TiO_2 suportado em lã de quartzo 98% e MCM-41, Precipitado de SiO_2 e fibra de vidro 97%. Os autores concluíram que o processo de peletização do TiO_2 diminui a atividade fotocatalítica e que as incorporações

dos aditivos melhoram esta atividade perdida assim como a porosidade. BOUAZZA *et al.* (2008b) os mesmos autores realizaram a fotodegradação em fase gasosa de propeno e benzeno utilizando a presença de umidade. Os catalisadores utilizados foram os testados em estudos anteriores como: TiO_2 em forma de pó (Degussa P25), TiO_2 -pellets contendo 100% de TiO_2 (preparado a partir de TiO_2 P25 Degussa), TiO_2 baseados em pellets contendo carbono ativado e TiO_2 baseados em pellets contendo MCM-41. As configurações de reação são as mesmas citadas anteriormente o qual foram usados 0,11 g do catalisador puro no leito fixo do reator formando uma camada de 1 mm de pó e 0,16 g do catalisador suportado, percentagens umidade relativa de 12%, 38% e 93% para propeno e 38%, 46% e 93% para benzeno com concentrações de 100 ppm para cada um dos compostos. Os resultados obtidos demonstraram que a umidade deve ser totalmente evitada, ou mantida tão baixa, para alcançar conversões elevadas de propeno, sem umidade os resultados para o catalisador em pó foi 100% de degradação enquanto com umidade foi de 74% seja qual for a porcentagem de umidade. No caso do benzeno, ocorre o efeito contrário as reações realizadas na ausência de umidade no momento em que a lâmpada UV é ligada ocorre um aumento instantâneo da concentração de benzeno por conta da adsorção na superfície do catalisador em seguida volta para concentração original, ou seja, não ocorre degradação. Já na presença de umidade 93% ocorre a fotodegradação do benzeno com 90% de conversão com vazão de entrada de 7,5mL/ min.

Outro tipo de material que têm atraído a atenção de muitos pesquisadores é o plástico pois são materiais baratos e fáceis de serem recobertos com catalisadores para diversos usos. A maioria dos polímeros é transparente à luz visível. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando o politereftalato de etileno (PET), Policarbonato (PC), Polimetilmetacrilato (PMMA), Polipropileno (PP), etileno acetato de vinila (EVA), Polietileno de baixa densidade (PE), politereftalato de etileno-glicol (PETG), cloreto de polivinil (PVC) e Poliestireno (PS) como suporte do catalisador e aplicado em fotodegradação em fase gasosa (CÁMARA *et al.*, 2016).

CÁMARA *et al.*, 2016 realizaram a fotodegradação de tricloroetileno (TCE) em concentrações de 30 e 60 ppm com TiO_2 suportado em diversos tipos de polímeros como foi dito anteriormente. Os autores realizaram medições de transmitância e observaram que os polímeros PVC-F, PMMA-PE e folhas de PC transmitem menos do que 6% da radiação incidente a 360 nm. Esta elevada absorção da radiação UV pode promover a fotodegradação do polímero. Entre os polímeros considerados, apenas nove amostras

apresentaram boas Densidade ótica 360 <1 e transmitância $> 70\%$, e, por conseguinte, que foram selecionados para ser revestida com TiO_2 : PP (91%), PS (86%), PMMA-SM (89%), PVC-R (80%), PET (73%), PETG (74%), PE (79%), EVA (75%) e EVA-HS (89%). As reações de fotocatalise foram realizadas na presença de umidade para todas amostras, os autores estudaram o efeito das quantidades de camadas e tempo de residência. Os autores concluíram que a conversão de TCE aumenta com o número de camadas de TiO_2 depositadas na superfície e como esperado, a eficiência de oxidação TCE aumenta com a menor taxa de fluxo e a concentração de entrada de poluentes, devido aos efeitos de reação e de transferência de massa. O polímero PMMA apresentou os melhores resultados de conversão em todas as concentrações de poluentes de entrada de ar algo em torno de 90%.

O polímero nylon também conhecido como náilon é um polímero da família das poliamidas que é um polímero termoplástico composto por monômeros de amida conectados por ligações peptídicas, podendo conter outros grupamentos. O nylon é utilizado para a confecção de filtros de ar condicionado do tipo Split que será objeto de nosso estudo.

Alguns trabalhos foram desenvolvidos utilizando nylon como suporte o estudo desenvolvido por MEJÍA *et al.* (2011), o TiO_2 foi suportado em dois tipos de tecidos de nylon (NC e NT) e foram investigados a degradação metanol sob irradiação da luz UV. TiO_2 P-25 Degussa foi apoiado em nylon por imersão em sol-gel de TiO_2 e de silicone. Os autores concluíram que o tempo quanto maior o tempo de imersão para suportar o catalisador no nylon maior a eficiência de degradação.

3.4 – OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE COVs EM FASE GASOSA

O processo de fotocatalise pode ser conduzido em fase líquida ou gasosa. Para a degradação de COVs, a fase gasosa é mais adequada, pois geralmente é mais eficiente. Razões para isso é a interação mais fácil entre o sólido e o composto orgânico, com menor competição da água pelos sítios catalíticos, uma difusão mais rápida dos compostos, além da menor interferência na utilização dos fótons por moléculas de água e outros contaminantes (WANG *et al.*, 2007; KOROLOGOS *et al.*, 2011).

O processo fotocatalítico tem sido bastante estudado para a degradação de compostos orgânicos de diferentes classes em soluções aquosas (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; HERRMANN, 1999; ANDREOZZI *et al.*, 1999). Entretanto, o estudo da decomposição de poluentes em fase gasosa é mais recente e menos abundante. As primeiras investigações foram realizadas por DIBBLE e RAUPP (1990, 1992), que observaram uma alta degradação do tricloroetileno na presença de TiO_2 e radiação UV. Nos últimos anos, podemos encontrar a aplicação desta tecnologia na degradação em fase gasosa de ácido butírico (BROSILLON *et al.*, 2008), tricloroetileno (HSU *et al.*, 2010; NISHIKIORI *et al.*, 2011), formaldeídos (FUA *et al.*, 2011), acetofenona e tolueno (AMEREH e AFSHAR, 2010), benzeno (LIU *et al.*, 2012) dentre outros.

A degradação fotocatalítica em fase gasosa do tolueno foi reportada por BOUZAZA e LAPLANCHE (2002) sobre três catalisadores de TiO_2 em diferentes suportes: TiO_2 /pérolas de vidro ($2,16 \text{ g/m}^2$), $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /poliamida (20 g/m^2) e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /celulose (20 g/m^2). O reator e o esquema reacional pode ser visualizado na Figura 15.

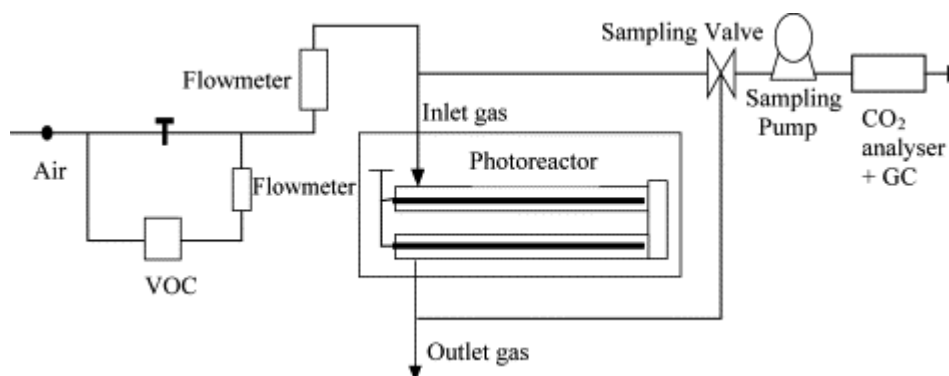


Figura 15: Aparato experimental (BOUZAZA e LAPLANCHE (2002))

Eles utilizaram o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para descrever a degradação e a constante de velocidade (k) mostrou que a intensidade da radiação UV era um parâmetro mais importante do que a quantidade de titânia por unidade de área. A constante k foi maior para o catalisador com menor densidade de TiO_2 . ARDIZZONE *et al.* (2008) estudaram a atividade fotocatalítica de amostras comerciais de TiO_2 (puro anatásio) e de outras preparadas em laboratório (compósitos anatásio/bruquita), na degradação do tolueno em fase gasosa usando radiação UV e solar. Eles observaram que diferentes parâmetros concorreram para a eficiência de um dado fotocatalisador. Pequenos cristalitos e grande área superficial foram fatores promotores; a presença de diferentes polimorfos na mesma partícula pareceu positiva. O caráter hidrofílico/hidrofóbico desempenhou um papel chave na adsorção do tolueno e dos seus

produtos intermediários. A rota da degradação pareceu ser imposta pelas características do fotocatalisador, a amostra de anatase puro seguiu uma rota simples começando com o ataque do radical $\text{OH}^\bullet$ ao grupo metil do tolueno. As amostras com fases misturadas (anatásio-rutilo, anatásio-bruquita) seguiram uma rota mais complexa, implicando no ataque ao grupo metil e também ao anel aromático. Na pesquisa de REZAEI *et al.* (2008), a atividade fotocatalítica para a remoção do tolueno foi estudada sobre nanopartículas de TiO_2 ancoradas em carvão ativado. Os experimentos foram conduzidos em reator de leito fixo com lâmpadas UV de 4 W e 8 W (365 nm). Os resultados indicaram que a velocidade do processo fotocatalítico aumentou com a intensidade da irradiação UV, alcançando até 98 % de decomposição do tolueno.

A maior parte das pesquisas de fotocatalise para tratamento do ar está voltada para o ar interior, pois é basicamente um ambiente isolado do ambiente externo ao qual na maioria dos casos, isso significa que os níveis de poluentes como, formaldeído, acetaldeído, compostos aromáticos, hidrocarbonetos, NO_x e CO estão acima das concentrações ambientais externas, tornando esses locais perigosos para saúde humana, e por isto os estudos para purificação do ar interior tem relevante interesse científico (PAZ, 2010). Cada tipo de aplicação tem as suas características em termos de espécies contaminantes, limitantes e produtos.

Algumas patentes já foram desenvolvidas para minimizar a poluição do ar interior como FLECK e BENDA (US Patente No. 5,564,065, 1996), que criaram uma câmara de reação recheada com material fibroso fino com a capacidade de reter o TiO_2 em pó e acoplado a essa malha uma fonte de luz ultravioleta, o qual incide na câmara excitando os elétrons do fotocatalisador onde o ar contendo monóxido de carbono é oxidado a dióxido de carbono. Porém este sistema também pode ser utilizado para remoção de COVs e pode ser empregado em sistemas de climatização ou ar condicionado em ambientes fechados.

Entretanto tem-se procurado utilizar a técnica fotocatalítica para degradação de COVs com absorção de energia na faixa do visível, pois a utilização de radiação ultravioleta em ambientes fechados podem causar prejuízos a saúde humana, para isso alguns autores como O'KEEFFE *et al.*, (2013), realizaram a multi-dopagem, para induzir o TiO_2 até tal faixa, com enxofre catiônico e flúor aniônico (F, S- TiO_2) e formaram filmes para degradação de NO_2 com concentração inicial de 1 ppm com lâmpadas fluorescentes

e UV, estes autores obtiveram eficiência de conversão por volta de 45%, com irradiação de luz visível e 72% com irradiação de luz UVA/visível.

Existem várias publicações sobre a aplicação dos nanocompósitos de PANi/TiO₂ na degradação de compostos orgânicos por fotocatalise em fase aquosa. Entretanto, poucas pesquisas científicas foram encontradas na literatura utilizando-os na fotocatalise em fase gasosa. No trabalho de KIM *et al.* (2013) nanocompósitos de PANi/TiO₂ foram avaliados na degradação de tricloroetileno e tetracloroetileno com auxilio de lâmpada de luz visível. As eficiências de degradação do tricloroetileno e do tetracloroetileno ficaram em torno de 71% e 39%, respectivamente, para o compósito, enquanto que para o TiO₂ puro esta foi por volta de 35%, comprovando assim a eficiência na luz visível usando nanocompósitos de PANi/TiO₂.

O mecanismo de reação da PANi/TiO₂ pode ser explicado pela Figura 16.

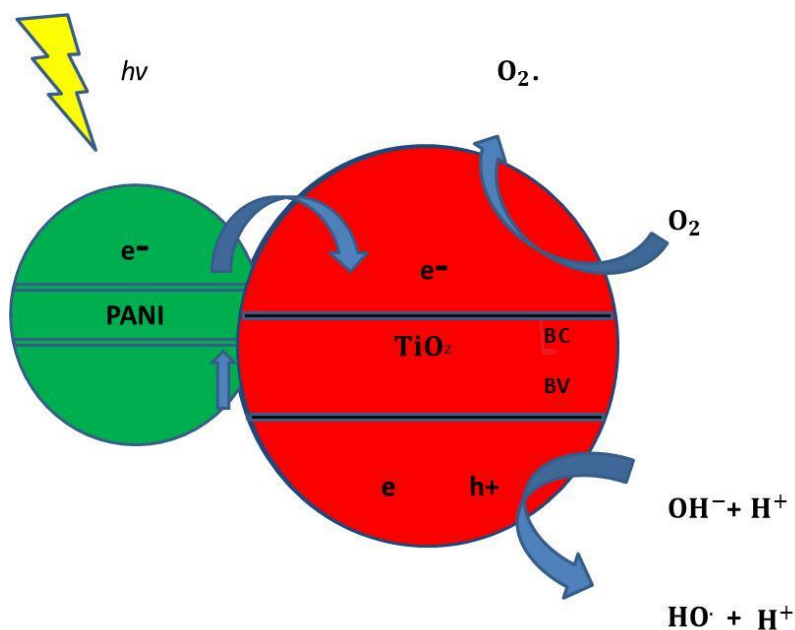


Figura 16: Mecanismo de reação de PANi/TiO₂ para melhorar atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível (Adaptado de LI *et al.*, 2008).

A polianilina dopada com material semiconductor absorve a irradiação de luz visível e transfere o elétron foto gerado (e^-) para a banda de condução (BC) das partículas de TiO₂, simultaneamente, fica carregado positivamente (h^+) deixando um sitio que será ocupado pela migração do elétron da banda de valência (BV) das partículas de TiO₂. Com esse mecanismo, a função da PANi é a injeção de elétrons nas partículas de TiO₂ na banda

de condução na faixa de iluminação da luz visível e consequentemente a formação do radical ($\bullet\text{OH}$) responsável pela degradação dos compostos orgânicos.

3.4.1 - Variáveis de processos

Vários fatores podem afetar a taxa de reação fotocatalítica, por exemplo, a concentração de entrada dos compostos, a velocidade espacial de entrada, a umidade na reação e tipo de radiação utilizada. Considere-se ainda a concentração do substrato e do catalisador, o fluxo fotônico e a presença de outros compostos além do substrato. O processo de adsorção, entretanto, parece ter uma importância particular, pois as reações fotocatalíticas originam-se na interface.

Umidade

Algumas variáveis como a umidade e desativação do catalisador influenciam no processo de fotocatalise de compostos orgânicos voláteis, a exemplo, no trabalho de JEONG *et al.*, (2013) eles verificaram o efeito da umidade na atividade fotocatalítica do TiO_2 comercial P-25 Degussa e sua regeneração depois de desativado, na pesquisa eles utilizaram umidade relativa (UR) variando entre 1, 35 e 70% e o composto orgânico usado na reação em fase gasosa foi o tolueno com concentração de entrada de aproximadamente 40 ppm. A eficiência de remoção de tolueno diminuiu acentuadamente com o aumento da umidade relativa de 1% a 70% provavelmente devido à adsorção competitiva entre a água e o tolueno. Em contraste, a seletividade ao CO_2 aumentou acentuadamente até 88% com o aumento de 70% de UR que pode ser explicada pela maior quantidade de radical hidroxila formada, que pode facilitar a conversão de tolueno ao CO_2 . A regeneração de fotocatalisadores desativados foi feita através da radiação UV e sob umidade relativa de 70% o que resultou na recuperação completa da atividade, obtendo-se uma melhora na seletividade de CO_2 na remoção de tolueno, resultando também em subprodutos como benzaldeídos, ácido benzoico e compostos com anéis aromáticos.

Já no trabalho de SLEIMAN *et al.* (2013) relataram a degradação fotocatalítica de tolueno com concentração de 120 ppbv e TiO_2 como catalisador variando a porcentagem de umidade relativa (0-70%) sob incidência de radiação UV. Segundo os autores a umidade relativa que varia entre (0-20%) não tem efeitos na degradação de tolueno,

enquanto que a concentrações mais elevadas de água, a degradação diminuiu ligeiramente, entre 95-85%. A queda de conversão em elevados níveis de umidade relativa provavelmente devida à competição de adsorção entre as moléculas de água e tolueno, uma película composta por uma ou várias camadas de água que previne ou retarda o poluente de atingir a superfície ou entrar em contato com as espécies de radicais na camada limite do TiO_2 reativo. Os autores concluíram ainda que os resultados mostraram que a conversão de tolueno e mineralização apresentaram tendências diferentes em função da umidade relativa. A baixa umidade relativa, resulta em alta mineralização ($\sim 90\%$), mas alguns produtos perigosos, tais como aldeídos são produzidos na fase gasosa. Ao contrário, a níveis elevados de umidade relativa, a taxa de mineralização é mais lenta devido à formação de espécies fortemente adsorvidas tais como cresóis, fenóis e ácidos intermediários.

ZHANG *et al.*, (2007) realizou um estudo sobre a influência da umidade sobre a decomposição de clorobenzeno em fase gasosa num reator fotocatalítico usando o TiO_2 (anatase). O aumento da umidade relativa ($> 7\%$ a 25°C e 1 atm) resultou num efeito cada vez mais prejudicial sobre a adsorção e a taxa de decomposição fotocatalítica de clorobenzeno.

SZILÁGYI *et al.*, (2012) utilizaram o WO_3 como catalisador suas propriedades fotocatalíticas foram testadas pela decomposição de acetona na fase gasosa. A umidade relativa variou entre 0% e 50% segundo os autores obtiveram maior quantidade de CO_2 produzido quando a umidade relativa atingiu 8%.

Concentração de composto orgânico

Outras variáveis relevantes do processo de oxidação fotocatalítica foram estudadas na pesquisa de CHAPUIS *et al.* (2002), onde eles avaliaram os efeitos do tempo de residência do reator, da concentração de entrada e da intensidade luminosa na faixa da luz visível e do UV. Utilizaram os fotocatalisadores TiO_2 P25-Degussa, TiO_2 dopado com Fe, Cu, Co, Ag, Ni, Cr e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e o n-butanol como composto a ser degradado. A concentração inicial de n-butanol foi de 100 ppmv (0,1% em volume) e taxa de fluxo de entrada 50 mL/min. Acerca da intensidade da iluminação para lâmpada UV e fluorescente, foi verificado que quanto menor a intensidade menor também a eficiência na degradação. Já sobre o efeito das concentrações de entrada, foi observado que a eficiência aumentou à medida que a concentração de n- butanol de entrada diminuiu.

SLEIMAN *et al.* (2013) variaram a concentração inicial de tolueno entre 20-400 ppbv. Os autores relataram que a concentração de entrada a níveis de ppbv não exerce influência, ou seja, neste intervalo de concentração de tolueno, a reação de fotocatalise não se limita pelo número de sítios ativos no TiO_2 e nenhum efeito de adsorção competitiva entre os subprodutos e tolueno ocorre.

Já no trabalho de BOUZAZA *et al.* (2006) utilizou-se TiO_2 P-25 da Degussa na fotodegradação de COVs tricloroetileno (TCE), tolueno, isopropanol e butano, em concentrações que variaram de 0,025-0,1 ppm. Eles constataram que a degradação de tolueno diminuiu quando aumentou a concentração de entrada. E associaram à quantidade limitada de locais ativos na superfície do TiO_2 disponíveis para a adsorção de tolueno antes da decomposição.

Velocidade espacial

Uma outra variável relevante é o fluxo de entrada no reator, o qual foi avaliado ainda no trabalho de SLEIMAN *et al.* (2013), que variaram a vazão de entrada na faixa de 70-350 mL min^{-1} . Neste estudo, eles perceberam que a medida que aumentou-se a vazão do poluente, a conversão diminuiu. A 70 mL min^{-1} obtiveram conversões em torno de 90%, já para um fluxo de 260 mL min^{-1} a conversão foi de aproximadamente 75% e em 350 mL min^{-1} a conversão de tolueno foi de 60%.

YANG *et al.* (2007) estudaram a degradação de formaldeído gasoso em processo híbrido de radiação ultravioleta no vácuo (VUV) e TiO_2/UV e o efeito do fluxo no intervalo de 0,3-0,94 m/s. Observaram que conversão diminui com o aumento do fluxo em ambos os processos.

JO e KANG (2015) realizaram um estudo de degradação fotocatalítica de limoneno sob a luz visível com catalisadores de TiO_2 (nanofibras de TiO_2 , TiO_2 P-25 Degussa e compósitos de nanotubos de carbono multiwalled/ TiO_2) em diferentes tempos de residência (7,8; 10,4; 15,6; 31,2 e 78 segundos). Eles observaram que quando aumenta o tempo de residência ocorre uma maior eficiência de decomposição. Quando o tempo de residência foi de 7,8 segundos a decomposição foi de 90,1%, aumentando progressivamente até atingir 99,9% com 78 segundos. Concluíram que os compósitos formados por nanotubos de carbono multiwalled/ TiO_2 obtiveram maior decomposição.

3.5 TIPOS DE REATORES USADOS EM FASE GASOSA

Os sistemas reacionais empregados na fotocatalise em fase gasosa constituem uma parte bastante importante da pesquisa desta linha. Neles são avaliados os desempenhos dos fotocatalisadores e para isso, o projeto de uma unidade e do reator precisa ser bem elaborado. Alguns fatores que devem ser analisados como: i) Forma de disposição do fotocatalisador: em suspensão, suportado e leito fixo em pó; ii) Tipo de iluminação: UV, visível ou solar iii) vários tipos de poluentes a diferentes concentrações, temperaturas, umidade relativa do ar, pressões e tempos de irradiação.

Além destes, a escolha do tipo de operação do reator é importante pode-se dizer que uma elevada diversidade de configurações de reatores fotocatalíticos tem sido empregada no estudo de fotodegradação de compostos em fase gasosa. Alguns tipos de reatores descritos na literatura incluem reatores de leito fluidizado, anulares e monolíticos.

3.5.1 - Reatores anulares

Os reatores anulares ou de leito fixo consistem de um cilindro ao qual é inserida uma lâmpada ao centro do reator. Este tipo de configuração de reator é muito usado para impregnar um filme fino de catalisador sobre a parede interna do reator (DE LASA *et al.*, 2005). Alguns trabalhos foram realizados utilizando um reator anular com um filme fino de catalisador, geralmente TiO_2 P-25 na superfície interna para degradar vários compostos orgânicos voláteis (ALBERICI e JARDIM, 1997; JO e KANG, 2015). No trabalho de JO e KANG (2015) o sistema experimental pode ser visualizado na Figura 17. O sistema é formado por um reator tubular em fluxo contínuo com volume efetivo de 0,23 L.

Como foi dito anteriormente os autores deste trabalho utilizaram uma lâmpada de luz visível de 8 W com faixa espectral de 400-720 nm instalada no centro do reator e a parede interior foi revestida com quantidades idênticas de catalisador aproximadamente $0,15 \text{ mg cm}^{-2}$ e tempo de residência variando de 2,6; 7,8; 10,4; 15,6; 31,2; e 78,0 segundos.

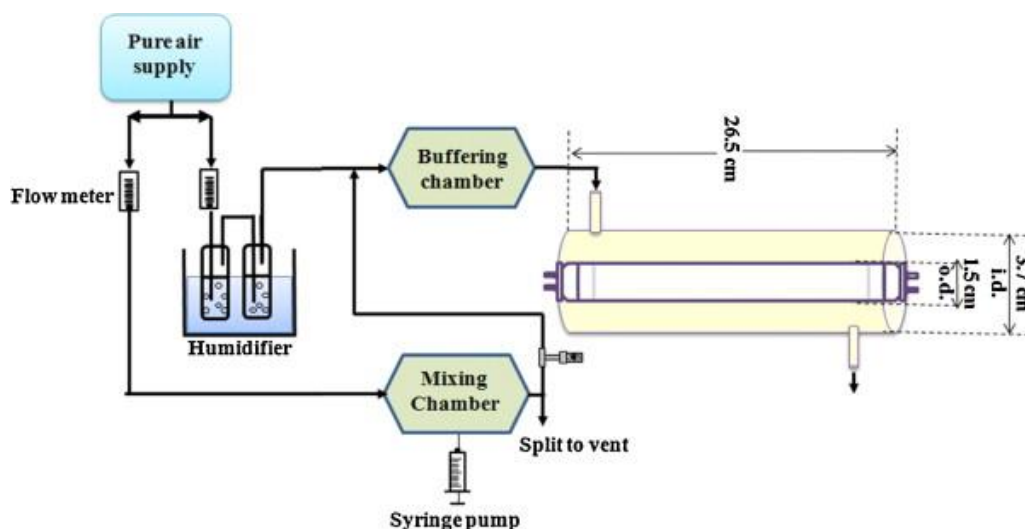


Figura 17: Esquema do fotorreator utilizado por JO e KANG (2015).

Neste tipo reatores, existe uma desvantagem quando o catalisador é impregnado como um filme nas paredes internas e existe a formação de fluxo laminar e, desta forma, ocorre a limitação na transferência de massa do catalisador no reator.

Pensando nisto alguns autores desenvolveram suportes para o catalisador e aumentar a área de contato como é o caso do sistema experimental de VERBRUGGEN *et al.* (2011) eles utilizaram esferas de vidro como suporte para TiO_2 , as pérolas de vidro revestidas foram carregadas no espaço entre a lâmpada e a parede do reator colocada na horizontal.

O volume do reator a 34 cm^3 , levando a um tempo de residência de gás teórica de cerca de 1,02 s. Uma lâmpada de UV (Sadexchaf), 15 mm de diâmetro, com um pico de intensidade a 254 nm e 20 W de potência, colocada longitudinalmente no centro do tubo do reator como pode ser visualizado na Figura 18.

As esferas de vidro como visto anteriormente são estruturas cilíndricas pequenas que têm elevada relação área/volume e sua disposição no reator beneficia o fluxo turbulento o que acarreta maior interação entre o catalisador e o poluente. As suas limitações estão relacionadas a elevadas perdas de cargas e a possibilidade de ocorrer volumes mortos.

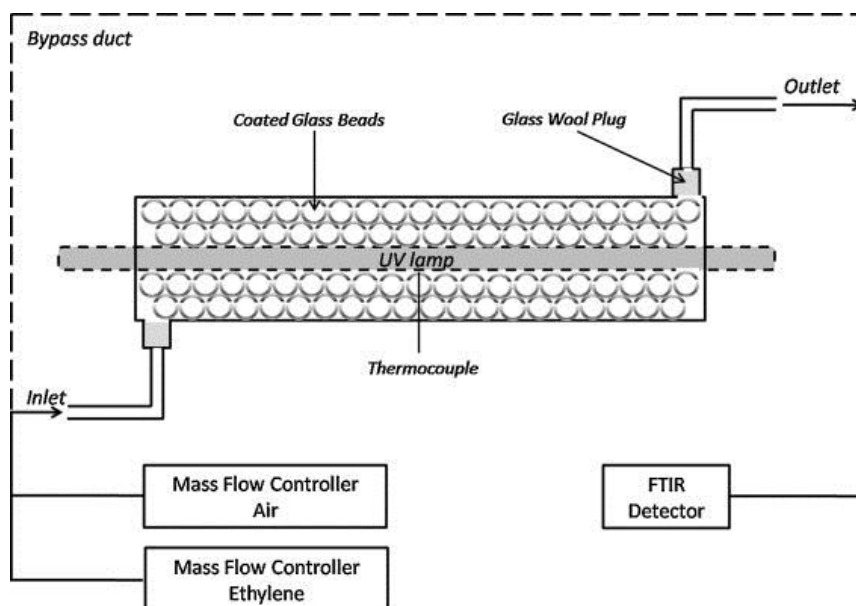


Figura 18: Esquema do fotorreator utilizado por VERBRUGGEN *et al.* (2011).

3.5.2 Reatores monolíticos

Os fotoreatores monolíticos são formados por estruturas que contêm um determinado número de canaletes (formato de uma colmeia de abelha) que são revestidas com o catalisador e são inseridas em um reator de modo que a fonte de irradiação é inserida no centro do reator (DE LASA *et al.*, 2005). Esta configuração apresenta o benefício é que possui uma baixa resistência ao fluxo e alta área superficial. No entanto, existe a limitação de iluminação de todo o catalisador em todos os orifícios. Na Figura 19 podemos observar um reator monolítico usado por PORTELA *et al.*, (2011) o qual o TiO_2 foi impregnado em suporte de PET e lâminas de vidro dispostas na forma de monólito.

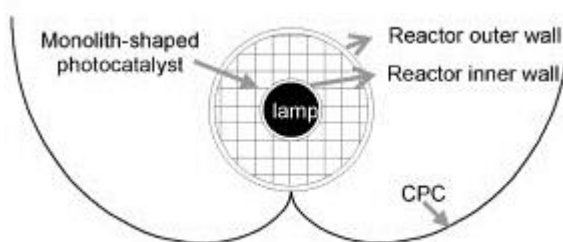


Figura 19: Reator monolítico PORTELA *et al.*, (2011).

A eficiência do sistema fotocatalítico foi testada utilizando reator do tipo *Compound Parabolic Collectors* (CPC) tanto a radiação solar como a artificial para

oxidar o H_2S contidos numa corrente de ar. A concentração da maioria destes compostos diminuiu drasticamente com o tratamento e conversão de valores acima de 90% foram obtidos na maioria dos casos.

3.5.3 - Reator *fluidizado*

Já os reatores de leito fluidizado tem a capacidade de degradar volumes elevados de gases, o sistema consiste na passagem do fluxo de gás diretamente pela camada do catalisador. Este reator apresenta baixa queda de pressão e um maior contato dos fótons com o catalisador sólido e o gás a ser tratado (DE LASA *et al.*, 2005). Um dos precursores da utilização deste tipo de reator de leito fluidizado foi DIBBLE e RAUPP (1992) como pode ser visualizado na Figura 20, o qual foi preenchido com $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ utilizado na fotodegradação de tricloroetileno.

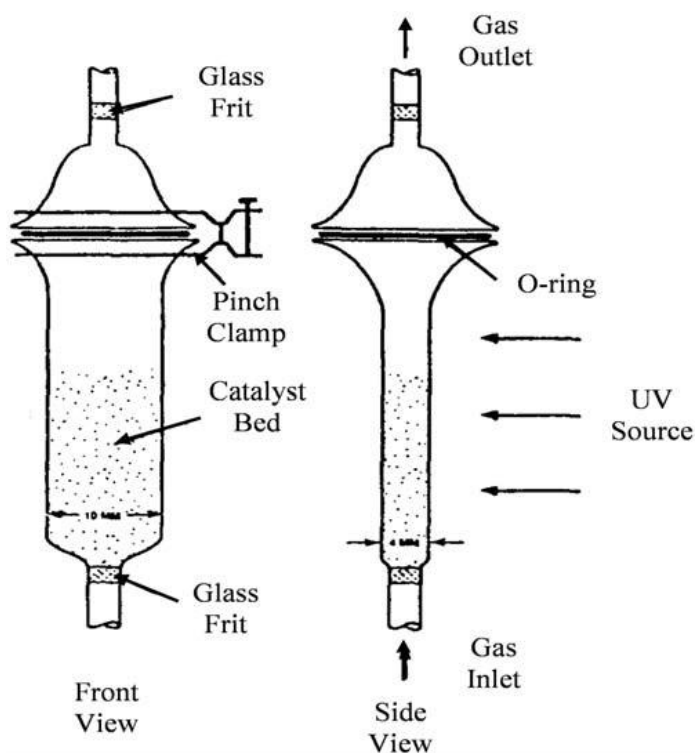


Figura 20: Reator de leito fluidizado DIBBLE e RAUPP (1992)

TASBIHI *et al.*, (2011) realizaram fotodegradação de tolueno em TiO_2 /sílica mesoporosa em um reator de leito fluidizado gasoso com fonte de luz UVA ao redor do reator. Os autores obtiveram degradações de tolueno em cerca de 98% e O reator de leito fluidizado combinado mostrou-se uma ferramenta eficaz.

Porém para a aplicação em sistemas de ar condicionados Split esta técnica se torna inviável pois é necessário que o catalisador seja suportado no suporte do sistema de refrigeração.

3.6 - UTILIZAÇÃO COMERCIAL DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM FASE GASOSA

Como pode ser visto, ao longo dos últimos anos a fotocatalise heterogênea em fase gasosa tem mostrado resultados eficientes para diversos tipos de poluentes do ar interior a nível de bancada, portanto, recentemente têm sido utilizados alguns sistemas comerciais para purificação de ar. Geralmente, estes sistemas são utilizados para compostos orgânicos voláteis, bactérias e fungos existentes em ambientes fechados.

Um exemplo desta aplicação comercial é o purificador de ar *Ecoquest* utilizado em recintos fechados, o qual é denominado pelo fabricante de Ionizador Catalítico Radiante (ICR). A *Ecoquest* é a detentora da patente da tecnologia cujo princípio é a fotocatalise em fase gasosa os sistemas funcionam com a iluminação através de uma lâmpada ultravioleta o qual o fotocatalisador é suportado em uma superfície como pode ser visualizado na Figura 21.

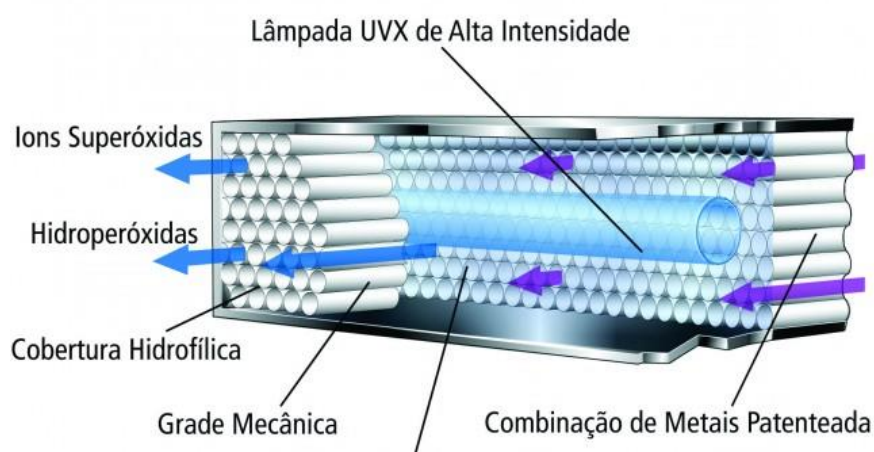


Figura 21: Ilustração do purificador de ar ICR por *Ecoquest*. Fonte: <http://www.ecoquest.com.br/blog/index.php/2013/11/26/grupo-ecoquest-destaque-revista-abrava/>

Este sistema pode ser visualizado no site (<http://www.ecoquest.com.br/blog/index.php/2013/11/26/grupo-ecoquest-destaque-revista-abrava/>), os fabricantes utilizaram na purificação de ar de um dos centros

cirúrgicos do Hospital de Samambaia-DF para remoção principalmente de bactérias e fungos e obtiveram remoção de 79% das bactérias e 42% de fungos presentes no ar. Os comerciantes não informaram qual é o fotocatalisador impregnado na superfície.

Finalmente, baseado na aplicação desta tecnologia é que tem sido realizado testes fotocatalíticos em fase gasosa para degradação de compostos orgânicos voláteis presentes em ambientes fechados.

CAPÍTULO IV

4. UNIDADE EXPERIMENTAL

Inicialmente o sistema de fotocatalise foi testado previamente em um sistema contínuo que consiste em um microreator em forma de “U” de vidro borossilicato com de leito fixo de vidro sinterizado. O fotocatalisador (TiO_2 P25 Degussa) foi depositado no leito de vidro sinterizado uma camada de pó fixo de 30 mg de pó (25 - 40 mesh) no interior do reator como pode ser visualizado na Figura 22. O reator possui forma de “U” e um bulbo com diâmetro de 1,30 cm, altura 4,36 cm e altura do leito de vidro sinterizado de 2,7 mm. A irradiação é realizada a partir da parte exterior do reator por duas (Lâmpadas.FL.COMP.PL9W/UVB G23 PL-S9W/01/2P PHILIPS) UV potência de 9 Watts e foi posicionada paralelamente ao reator, a uma distância de aproximadamente 1 cm do reator. O reator e as duas lâmpadas foram envolvidos por um cilindro metálico envolvido por papel alumínio na parte interior para maior aproveitamento da radiação. O peso do catalisador TiO_2 foi de 20 e 30 mg em pó formando uma altura do leito de aproximadamente 5 mm.



Figura 22: Reator em forma de U com catalisador em forma de pó no leito.

Na Figura 23 pode ser visualizado o sistema de reação em fase gasosa o qual é composto pelo saturador de composto orgânico na fase líquida o reator que é envolvido pelo cilindro metálico e pelo cromatógrafo (VARIAN CP3800).

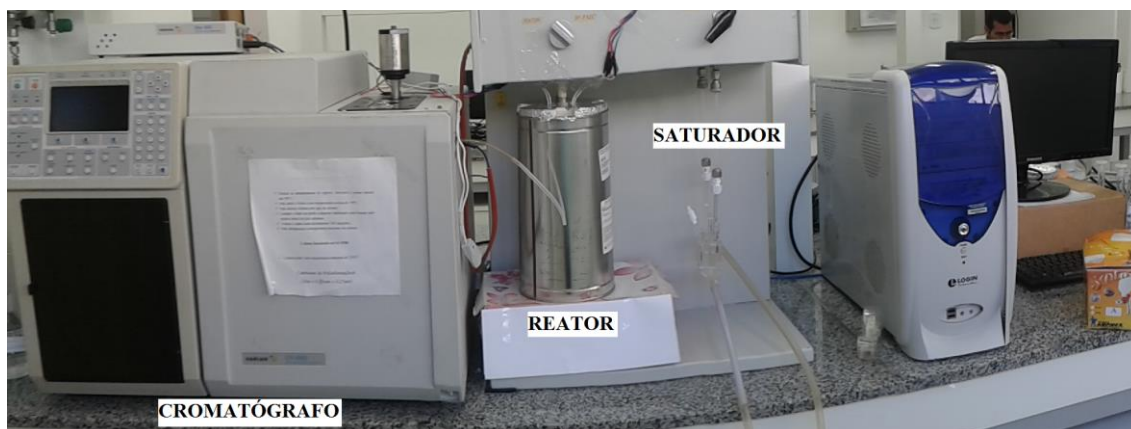


Figura 23: Sistema de reação em fase gasosa.

O sistema de reação em fase gasosa é iniciado com o borbulhamento do composto orgânico com ar sintético (20% de Oxigênio e 80 % Nitrogênio, pureza 99,9% - White Martins) que foi passado por um saturador (borbulhador) de 10 mL contendo o composto orgânico volátil, a temperatura no saturador foi controlada usando um banho ultratermostatizado (MA-184) e mantida a 5 e 10°C para diminuir a concentração do composto, em seguida o vapor do ar contaminado com o COV segue para o reator. A ilustração do sistema de oxidação em fase gasosa pode ser visualizada na Figura 24.

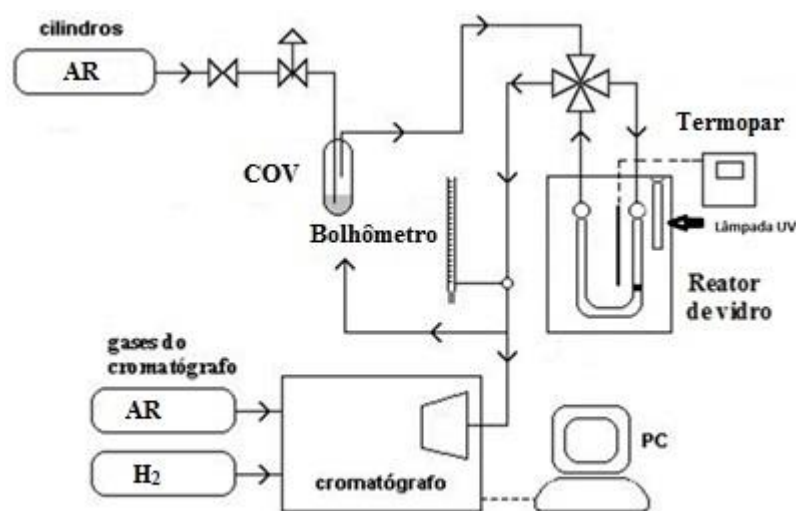


Figura 24: Unidade de reação em fase gasosa.

Os fluxos de gás foram controlados por bolhometro e experiências foram realizadas na ausência de umidade. A corrente principal consiste no ar seco sintético, que flui através do reator com vazão de aproximadamente 10 mL/min. O ar contaminado com o composto orgânico volátil foi passado através do fotoreator na ausência de iluminação até que o equilíbrio gás-sólido fosse estabelecido.

Depois que o equilíbrio foi estabelecido, que foi indicado pela mesma concentração do composto na entrada e na saída do reator, a lâmpada foi ligada e amostras gasosas foram injetadas através da válvula de injeção de 6 vias automatizada e controlada eletronicamente para realizar injeções a cada 3 minutos através do software do *CG-Workstation Multi Instrument 6.41*. Os resultados do sistema preliminar podem ser visualizados no capítulo 5.

Através dos resultados preliminares ficou constatado que o sistema reacional apresentou elevadas concentrações de composto orgânico volátil e ficou constatado que seria necessário a instalação de um misturador e diluidor do composto orgânico que sai do saturador, como pode ser visualizado na Figura 25.

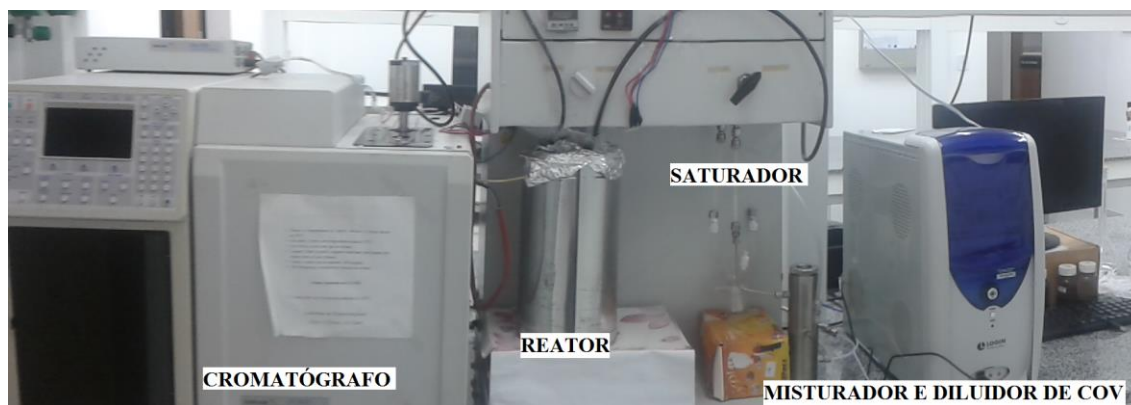


Figura 25: Sistema de reação em fase gasosa com misturador e diluidor de COV.

O detalhe do misturador e diluidor do sistema pode ser visualizado na Figura 26.



Figura 26: Misturador e diluidor do sistema de reação em fase gasosa.

Os resultados e discussões dos experimentos do sistema reacional em fase gasosa com o misturador e diluidor de compostos orgânico volátil pode ser encontrado no capítulo 7.

Os reagentes e os produtos foram analisados em um cromatógrafo a gás (VARIAN CP3800) equipado com detectores de ionização em chama (FID) e coluna capilar de 0,53 mm Carbowax 50 m. O cromatógrafo é equipado por uma válvula que realiza injeções automática cada 3 minutos, a amostra a ser analisada é injetada na coluna através de um sistema de injeção automática com amostragem de 2 μ l e levada através da coluna pelo gás de arraste (N_2 - White Martins). As condições de operação do cromatógrafo para as reações podem ser visualizadas na Tabela 7.

Tabela 7: Condições de operação do cromatógrafo

Condições do cromatógrafo	
Temperatura do forno	80 °C
Temperatura da coluna	80 °C
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura do detector (FID)	250 °C
Fluxo de injeção	4 mL/min
Gás de arraste	N_2

Foram avaliadas a conversão total de COV (%):

$$Conversão (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde C_0 é a concentração inicial do composto e C é a concentração final.

5. RESULTADOS PRELIMINARES

5.4 - Testes fotocatalíticos

5.4.1 - Hexano

Os testes iniciais de fotodegradação de compostos orgânicos voláteis foram realizados em um micro reator tubular em forma de “U” contendo uma camada de TiO_2 P 25 Degussa em pó depositado em um leito fixo de vidro sinterizado com o propósito de encontrar as melhores condições de trabalho. Neste trabalho, decidiu-se iniciar os testes com a acetona, hexano e tolueno para verificar inicialmente o seu comportamento utilizando um saturador com temperatura controlada de 10 e 5°C passando ar sintético carregando o vapor diretamente para o reator e na ausência de umidade. As condições de operação podem ser visualizadas na Tabela 8.

Tabela 8: Condições de operação para fotodegradação de hexano.

Condições	
Massa de TiO_2	20 mg
Temperatura do saturador	10°C
COV	Hexano
Concentração inicial (ppm)	28780
Vazão (mL/min)	18
	10
	5

Como pode ser visto na Tabela, inicialmente foram adotadas temperatura do saturador de hexano de 10°C e 20 mg de catalisador variando o fluxo. Com a temperatura do saturador de hexano a 10 °C foram obtidos resultados de concentrações iniciais de hexano de 28780 ± 84 ppm para as três vazões utilizadas no experimento.

Na Figura 27 pode ser visualizado os resultados da fotocatalise em fase gasosa para degradação de n-hexano saturado utilizando uma temperatura de 10 °C no saturador e massa de catalisador de 20 mg utilizando duas lâmpadas UV com potência de 9 Watts como descrito anteriormente. Como pode ser visto na Figura 27 as curvas de degradação são

semelhantes para as três vazões e não ocorreu nenhuma degradação significativa durante o tempo de reação de 30 minutos.

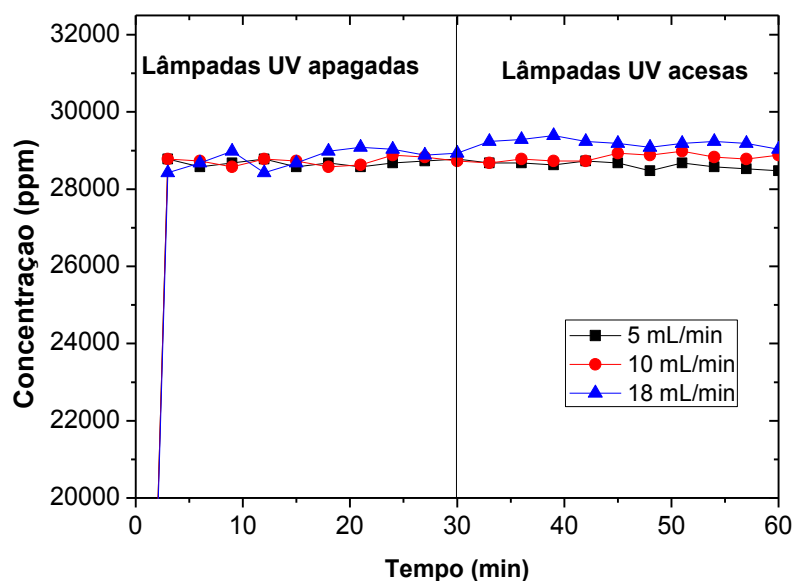


Figura 27: Fotodegradação de n-hexano com TiO_2 – P 25 (Vazão de 18, 10 e 5 mL/min e 20 mg de catalisador).

Como observado não ocorreu degradação significativa e este comportamento se dá por conta da elevada concentração obtida no sistema de reação (28780 ppm) e ficou constatado que a diminuição da temperatura à 10 °C do saturador do composto não é suficiente para diminuir para a concentração desejada. Diversos trabalhos da literatura as concentrações para a fotodegradação de hexano em fase gasosa são muito menores. No trabalho de DENG *et al.*, (2002) foram realizadas reações em fase gasosa de hexano usando catalisador na forma de pó e reator de leito fixo e foram utilizadas concentrações de 470 ppm de hexano. A presença de concentrações baixas de hexano está de acordo com as concentrações encontradas em diversos ambientes fechados (JIA *et al.*, 2012).

Com o intuito de diminuir a concentração do composto através da pressão de vapor foram realizados testes com a temperatura menores do saturador do composto de 5°C e foram mantidos a massa de 20 mg de catalisador e as vazões de 18, 10 e 5 mL/min como pode ser visualizado na Tabela 09.

Tabela 9: Condições de operação para fotodegradação de hexano com temperatura de saturador 5°C.

Condições	
Massa de TiO ₂	20 mg
Temperatura do saturador	5°C
COV	Hexano
Concentração inicial (ppm)	23500
Vazão (mL/min)	18
	10
	5

Pode-se observar que ocorreu um decréscimo da concentração de hexano para 23500 ± 295 ppm com a temperatura do saturador de 5°C. A diminuição da concentração através da diminuição da temperatura do saturador não foi suficiente para obter fotodegradação de hexano.

Na Figura 28 podem ser observados que assim que começou a ser monitorado ocorreu um leve aumento na concentração de hexano para os experimentos realizados com vazão de 10 e 5 mL/min antes da luz UV ser acesa, o que pode ser atribuído a adsorção do composto nos poros de TiO₂ até chegar ao equilíbrio, resultado semelhante foi obtido no estudo de BOUAZZA *et al.*, (2008b) que realizou fotodegradação de benzeno na ausência de umidade e usou como fotocatalisador o TiO₂ P 25 Degussa em pó, suportados em carvão ativado e MCM-41 em forma de pellets.

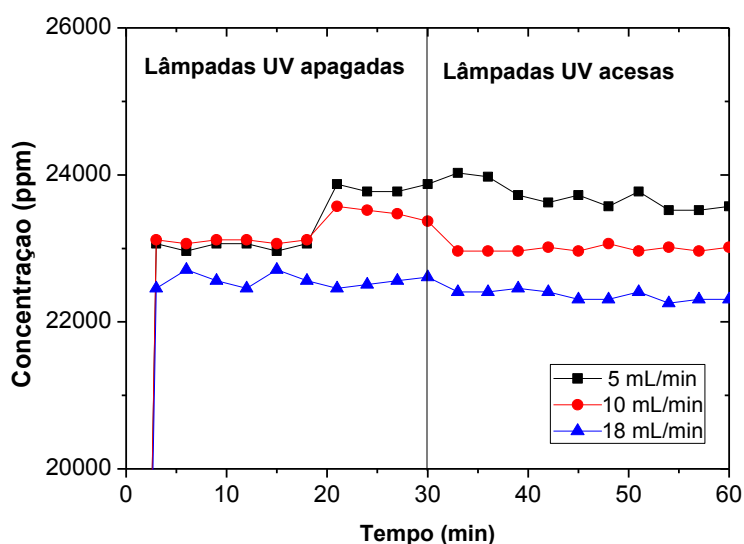


Figura 28: Fotodegradação de n-hexano com TiO₂ – P 25 (Vazão de 18, 10 e 5 mL/min e 20 mg de catalisador)

Ainda de acordo com BOUAZZA *et al.*, (2008b) eles realizaram a fotodegradação de benzeno em concentrações de 100 ppm na ausência e na presença de umidade, utilizaram fotocatalisador em forma de pó e chegaram a conclusão que a fotocatalise de benzeno só foi possível na presença de umidade. Eles obtiveram degradação de 10% sem umidade no sistema reacional e degradação de 90% quando foi utilizado umidade no sistema.

Foi realizado um experimento com a massa de catalisador de 30 mg com vazão de 18 mL/min em uma temperatura do saturador do composto de 10°C com tempo de reação de 60 minutos.

Na Figura 29 pode ser observado os resultados da fotodegradação de hexano.

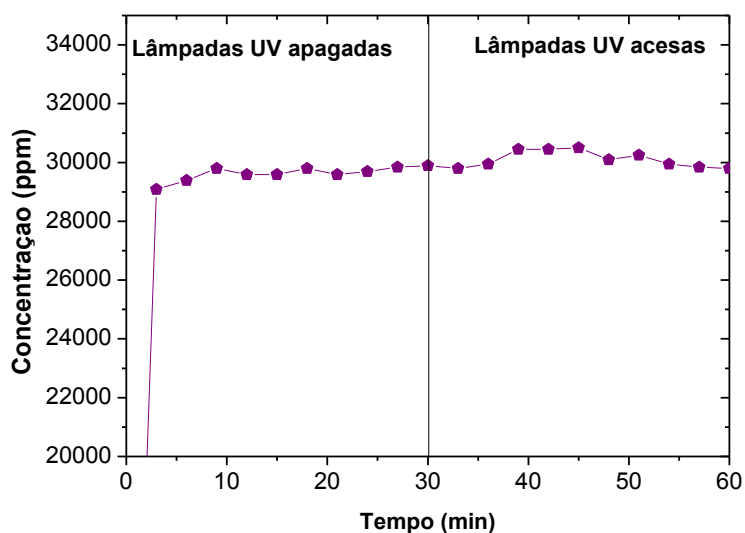


Figura 29: Fotodegradação de n-hexano com TiO_2 – P 25 (Vazão de 18 mL/min e 30 mg de catalisador)

O comportamento da curva de degradação é semelhante as condições experimentais utilizando 20 mg de catalisador.

5.4.2 - Acetona

Para os experimentos com acetona foram fixados a vazão em 10 mL/min e a temperatura do saturador de acetona em 10°C com a intenção de verificar o efeito da massa do catalisador. Antes de realizar os experimentos com o TiO₂ P 25 Degussa foram realizados experimentos de fotólise na degradação de acetona.

Na Figura 30 Podemos visualizar a fotólise de acetona em uma vazão de 10 mL/min e temperatura do saturador de 10°C no tempo de 120 minutos e foram obtidas concentrações de iniciais de 44789 ± 350 ppm, concentrações consideradas elevadas. Nos trabalhos realizados com acetona as concentrações usadas são de até 1300 ppm (WEI *et al.*, 2011).

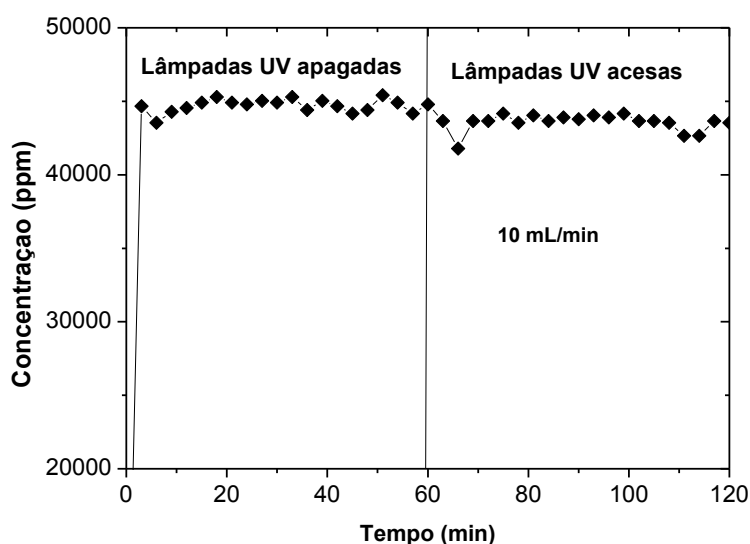


Figura 30: Fotodegradação de acetona com TiO₂ – P 25 (Vazão de 10 mL/min)

Mesmo com elevadas concentrações visualizadas na figura acima pode-se observar uma leve diminuição da concentração inicial logo depois que a lâmpada UV foi ligada, a qual chegou a representar um decaimento de 2,7 %. As condições experimentais estão descritas na Tabela 10. As condições usadas na reação de fotocatalise em fase gasosa para degradação de acetona sem a presença de umidade no tempo de 150 minutos.

Tabela 10: Condições de operação para fotodegradação de acetona com temperatura de saturador 10°C.

Condições	
Massa de TiO ₂	20 mg
Temperatura do saturador	10°C
COV	Acetona
Concentração inicial (ppm)	56770
Vazão (mL/min)	10

Com a temperatura de 10°C no saturador a concentração inicial de acetona obtida foi de 56770 ± 450 ppm tanto para as luzes UV apagada quanto ligadas.

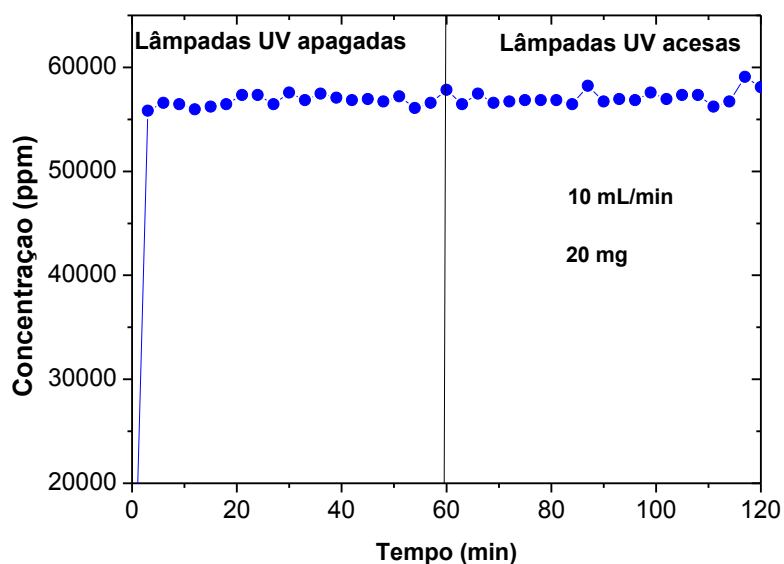


Figura 31: Fotodegradação de acetona com TiO₂ – P 25 (Vazão de 10 mL/min com 20 mg de catalisador)

Na Figura 31 podemos observar que não houve nenhum tipo de degradação ou adsorção do composto, a concentração é a mesma de quando se tem as luzes apagadas e acesas. Porém, na Figura 32 podemos observar o resultado da fotodegradação de acetona com vazão de 10 mL/min e maior quantidade de catalisador (30 mg) e pode-se verificar que ocorreu um leve decaimento na concentração quando as lâmpadas UV foram ligadas.

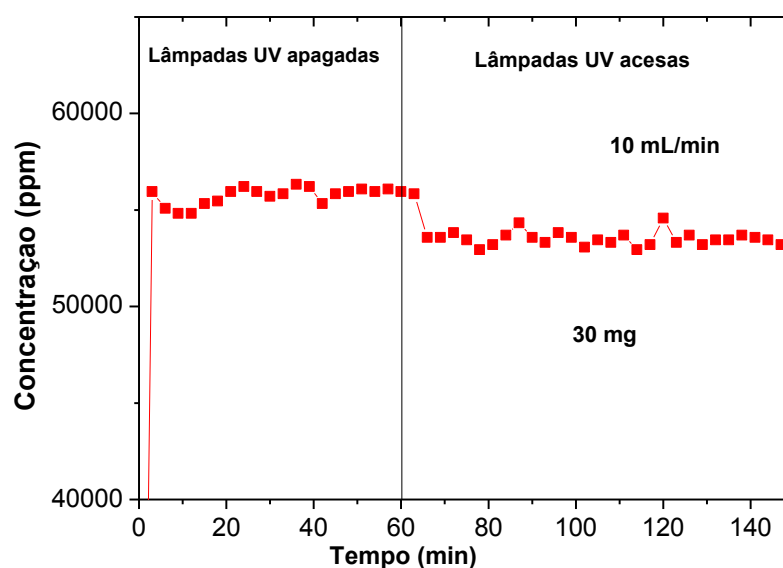
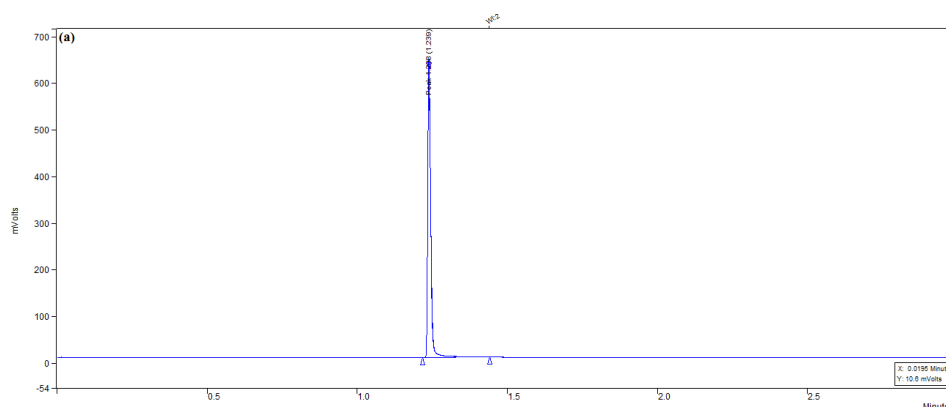


Figura 32: Fotodegradação de acetona com TiO_2 – P 25 (Vazão de 10 mL/min com 30 mg de catalisador)

Podemos salientar que ocorreu uma degradação de aproximadamente 5% da acetona, ou seja, comparando com a fotólise existiu um pequeno aumento já para as degradações utilizando 20 mg de catalisador podemos verificar que não ocorreu degradação o que indica que os experimentos com 30 mg apresentaram uma leve diminuição da concentração.

Podemos observar na Figura 33 os cromatogramas das amostras de acetona antes e após a reação de fotocatalise em fase gasosa.



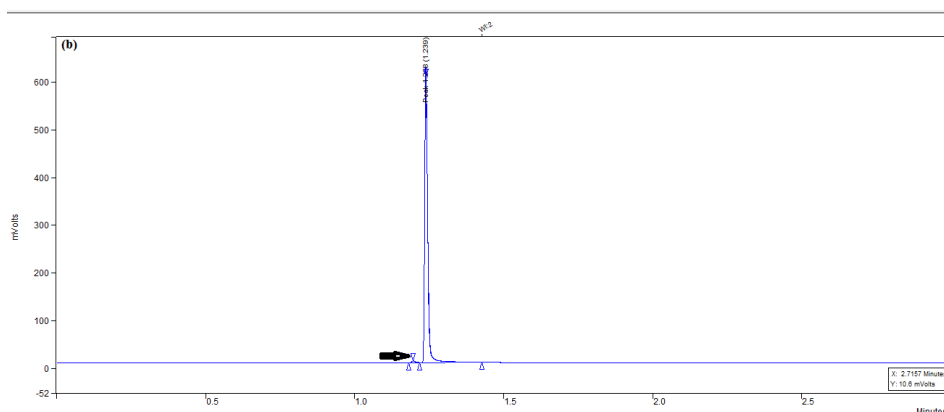


Figura 33: (a) Cromatograma da acetona na concentração inicial (luz apagada), (b) Cromatograma da acetona na reação de fotocatalise (luz acesa).

No cromatograma acima foi identificado a formação de um pico após a reação de fotodegradação indicando a formação de subprodutos da reação.

Vale ressaltar que os experimentos foram realizados com o intuito de verificar o comportamento do sistema reacional utilizando um saturador com temperatura controlada de 10 e 5°C com ar sintético carregando o vapor diretamente para o reator. Com os resultados obtidos podemos observar que foram obtidas elevadas concentrações impossibilitando a degradação do composto orgânico volátil e se faz necessário a implementação de um sistema de diluição e mistura do vapor contaminado.

INTRODUÇÃO AOS CAPÍTULOS VI e VII

Os capítulos VI e VII são apresentados em forma de artigos científicos. Estes capítulos trazem uma pequena introdução, os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento de cada um, os resultados obtidos e sua discussão, além das conclusões de cada etapa.

CAPÍTULO VI

6.1 – Artigo I - Síntese e caracterização de nanocompósitos de PANi/TiO₂ suportado em rede de nylon para oxidação fotocatalítica de acetona em fase gasosa

L.R. Prado¹, S.M.S. Egues¹, C. Dariva¹, R. S. Silva², C. T. Meneses³, H. M.C.

Andrade⁴, B. H. P. Santos¹, R. T. Figueiredo¹, G.R.Salazar-Banda^{*,1}

¹ *Instituto Tecnologia e pesquisa, Universidade Tiradentes, C.P. 300, 49032-490, Aracaju – SE, Brasil.*

² *Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Campus Universitário, C.P. 49.100-000, São Cristóvão, SE, Brasil.*

³ *Universidade Federal de Sergipe, Campus Prof. Alberto Carvalho, Departamento de Física, 49500–000 Itabaiana, SE, Brazil.*

⁴ *Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, R. Barão do Jeremoabo, s/n, Ondina, 40170-280 Salvador, Bahia, Brazil*

Resumo

Neste trabalho, foram sintetizados nanocompósitos de Polianilina (PAni) com dióxido de titânio (TiO_2) sintetizados em ácido clorídrico (HCl) e ácido acético (CH_3COOH) PAni/ TiO_2 HCl e PAni/ TiO_2 ácido acético, via polimerização *in situ* e suportado em rede nylon e testados na reação em fase gasosa para fotodegradação de acetona utilizando luz UV e visível. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, análise termogravimétrica, isothermas de adsorção pelo método Brunauer, Emmett, Teller, Barrett-Joyner-Halenda, Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. Os resultados Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier mostraram a presença da PAni em TiO_2 formando os nanocompósitos e a redução da energia de *band gap* para a faixa do visível e que a PAni não influenciou na estrutura cristalina do TiO_2 . Resultados de Microscopia e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X confirmaram a impregnação dos nanocompósitos PAni/ TiO_2 na superfície da rede de Nylon. Os nanocompósitos preparados mostraram atividade fotocatalítica para a degradação de acetona em ar sob a luz UV e luz visível.

Palavras-chave: Nanocompósitos de PAni/ TiO_2 , Compostos orgânicos voláteis, Fotocatálise, Reação em fase gasosa

1. Introdução

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são um importante grupo de poluentes do ar, encontrados em ambientes fechados, centros urbanos e indústrias. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) os COVs são substâncias que apresentam pressão de vapor 101,3 kPa e temperaturas entre 50 e 260 °C [1]. A presença de compostos orgânicos voláteis na atmosfera (COVs) é motivo de preocupação, pois conferem efeitos adversos na saúde humana e no ambiente alguns COVs são substâncias químicas cancerígenas [1]. Um dos principais compostos orgânicos voláteis é a acetona ela é frequentemente usada, principalmente, como solvente, conseqüentemente, pode ser encontrada em concentração elevada no ar interior dos domicílios [2]. Os métodos convencionais para a remoção de compostos orgânicos voláteis incluem processos de oxidação térmica e catalítica, que consomem muita energia e empregam temperaturas elevadas [3]. A oxidação fotocatalítica sobre semicondutores iluminado com radiação UV-VIS constitui uma técnica muito promissora para a purificação do ar, é uma tecnologia capaz de tratar COV sob condições ambiente [25].

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material semicondutor de relevante utilização devido à suas excelentes propriedades fotocatalíticas e elétricas [4]. A fotocatalise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado (POA). Os processos oxidativos avançados (POA) são processos que são baseados na produção e utilização de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Os radicais hidroxila são extremamente instáveis e reativos por causa de seu alto potencial de oxidação, permite a completa mineralização (oxidação total) de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental em tempos relativamente curtos [5]. Para a degradação de COVs, acredita-se que a fase gasosa seja mais adequada, pois geralmente é mais eficiente. Razões para isso pode ser a interação mais fácil entre o sólido e o composto orgânico, com menor competição da água pelos sítios catalíticos, uma difusão mais rápida dos compostos, além da menor interferência na utilização dos fótons por moléculas de água e outros contaminantes [6]. Muitos estudos têm sido realizados e provado que o TiO_2 é adequado para várias aplicações, tais como fotodegradação de poluentes orgânicos em água e ar, células solares sensibilizadas por corante, janelas e paredes autolimpantes, produção de hidrogênio e placas solares [7 -13].

O TiO_2 é um ótimo fotocatalisador que possui energia de *band gap* de aproximadamente 3,2 eV o que corresponde o espectro de luz ultravioleta (UV) que apresenta comprimentos de onda menores que ($\lambda < 400 \text{ nm}$). A luz UV, possui

aproximadamente 3 – 5% do espectro da luz solar incidente sobre a terra além da radiação UV apresentar a capacidade de excitar moléculas e desencadear reações químicas o que pode causar danos a saúde humana impossibilitando de ser utilizada em ambientes fechados [14]. Devido a este motivo algumas pesquisas visam a otimização do material no sentido de promover a absorção da luz na região do visível através de dopagens do TiO_2 . Algumas abordagens têm sido descritas na literatura para alcançar este objetivo, incluindo a dopagem ou a impregnação dos íons metálicos [15], [1] combinação de TiO_2 com outros semicondutores [16], e a dopagem não metálico de TiO_2 (C, M, N, S) [17].

Os polímeros condutores foram recentemente sugeridos como potenciais sensibilizadores que podem estender a foto absorbância do TiO_2 para a região visível. Os polímeros condutores orgânicos foram descobertos na década de 60 e por apresentar propriedades interessantes e numerosas possibilidades de aplicação tornou-se alvo de diversas pesquisas [18]. Entre os polímeros condutores a polianilina (PAni) é um candidato promissor para aplicação em grande escala, pois apresenta baixo custo, facilidade de processamento, alta condutividade e excelente estabilidade ambiental [4]. Uma ampla aplicabilidade principalmente por apresentar ótimas propriedades ópticas, condutividade elétrica e tem sido utilizada em diversas áreas, tais como dispositivos ópticos, armazenamento de energia e sensores [18-21].

Os nanocompósitos de materiais híbridos orgânico e inorgânico (polímero-semicondutor) são um novo campo de pesquisa e estão ganhando muita importância e atenção, devido às suas aplicações versáteis [22-24]. As propriedades dos nanocompósitos são bem diferentes dos materiais precursores devido às interações interfaciais a junção de materiais orgânicos composta por polímeros condutores (PAni) e inorgânicos formam uma importante classe de materiais compósitos e espera-se um comportamento sinérgico e de complementaridade entre a PAni e matrizes inorgânicas de TiO_2 . Em vários estudos tanto em fase aquosa para fotodegradação de fenol, rodamina B, laranja de metileno [25-27] como em fase gasosa para decomposição de compostos orgânico voláteis (COVS) BTEX [28] a PANI foi acoplada ao TiO_2 e os nanocompósitos mostraram uma maior fotoatividade quando comparados aos componentes isolados, bem como forte absorção até aproximadamente 550 nm.

A utilização destes catalisadores em pó em um foto-reator de fluxo contínuo de fase gasosa para a degradação de COV apresenta algumas desvantagens. As principais preocupações é a retenção do catalisador no reator, a queda de pressão associada, no caso

de um leito de enchimento e a necessidade de iluminação eficiente [29]. O uso de filmes finos de fotocatalisadores imobilizados em um suporte inerte reduz muitas áreas não iluminadas no leito do catalisador; consequentemente, a colheita de fótons ideal pode ser alcançado e melhor eficiência na fotodegradação [30].

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é sintetizar nanocompósitos PAni/TiO₂ via polimerização *in situ* em diferentes meios ácidos (ácido acético e ácido clorídrico) com nanopartículas de dióxido de titânio comercial suportadas em rede de nylon utilizada em ar condicionados Split para a fotodegradação de acetona em fase gasosa. Além disso, estudamos a caracterização e formação mecanismo estrutural de compósitos por difração e raios X (DRX), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), isotermas de adsorção pelo método Brunauer, Emmett, Teller (BET), Barrett-Joyner-Halenda (BJH), Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis (DRS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).

2. Experimental

2.1. Preparação de nanocompósitos PAni/TiO₂

Os nanocompósitos de PAni/TiO₂ foram sintetizados via polimerização *in situ* e foram preparados em meio ácido com ácido clorídrico (1,0 mol L⁻¹ de HCl, 37% Sigma-Aldrich) e ácido acético (A.A) (1,0 mol L⁻¹ de 99,7 % Vetec). Para a realização da polimerização foram preparadas duas soluções: Solução 1 foi utilizado 1g de TiO₂ P-25 Degussa, 1 mL de anilina (C₆H₇N 99.5% Sigma-Aldrich) e 90 mL da solução ácida HCl ou ácido acético. As soluções foram agitadas durante 30 min por um agitador magnético em seguida foi colocada mais 30 min no ultrasom para obter uma suspensão homogênea. A solução 2 foi preparada com 100 ml de uma solução aquosa de ácido clorídrico e ácido acético e foi adicionado 2,5 g de persulfato de amônia (NH₄)₂S₂O₈, 98% Sigma-Aldrich). A solução 2 foi gotejada na solução 1 durante aproximadamente 60 min, e a reação foi conduzida no banho de gelo com temperatura variando na faixa de 0 a 10 °C. Durante a polimerização, nitrogênio foi borbulhado constantemente para deixar o balão em atmosfera inerte. O nanocompósito precipitado PAni/TiO₂ foi filtrado e lavado com uma grande quantidade de água deionizada e etanol aproximadamente 100 mL. Finalmente, o produto foi seco a 80 °C até chegar a uma massa constante. A PANI pura foi fabricada da

mesma maneira, mas sem as partículas de TiO_2 e foi utilizado como uma amostra de referência.

2.2. Síntese de PAni/ TiO_2 impregnado na rede de Nylon

Foram cortadas peças de Nylon para formar um retângulo (aprox 1,5 x 8 cm); cada peça pesava cerca de 150 mg. Antes da deposição do catalisador, foi realizado um pré tratamento do substrato de Nylon lavado-o em água deionizada e álcool etílico e secaando-o a temperatura ambiente. O procedimento de revestimento do nanocompósito PAni/ TiO_2 em rede de Nylon foi realizado através da inserção das peças de Nylon na solução 1 (polianilina) e a solução 2 foi gotejada na solução 1 como descrita anteriormente. Após a impregnação as redes de Nylon foram secas a temperatura ambiente até chegar a massa constante.

Para comparação foi realizado uma impregnação do TiO_2 puro sobre os suportes através de imersão do Nylon na solução. Foi preparada uma suspensão de pó de (TiO_2 P25-Degussa) em água deionizada foram usados 2% (massa/volume) de pó de catalisador e água deionizada e o pH foi ajustado para 3 utilizando HNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). As peças de Nylon foram submersas em 200 mL da solução durante 15 min, e colocados para secar em temperatura de 60°C durante 60 min. Este procedimento foi repetido três vezes. A massa final do catalisador foi de aproximadamente 0,5 g de (TiO_2 P25 Degussa, PAni/ TiO_2 HCl e PAni/ TiO_2 A.A).

2.3. Testes de atividade fotocatalítica

Um diagrama esquemático do sistema experimental para a fotodegradação em fase gasosa em fluxo contínuo pode ser visualizado Fig. 1. O composto orgânico foi borbulhado com ar sintético (20% de Oxigênio e 80 % Nitrogênio, pureza 99,9% - White Martins) que foi passado por um saturador contendo acetona líquida (Sigma Aldrich, grau de pureza de 99,8%), em seguida o vapor do ar contaminado com a acetona segue para o misturador de gás onde é diluído por uma corrente de nitrogênio N_2 (White Martins).

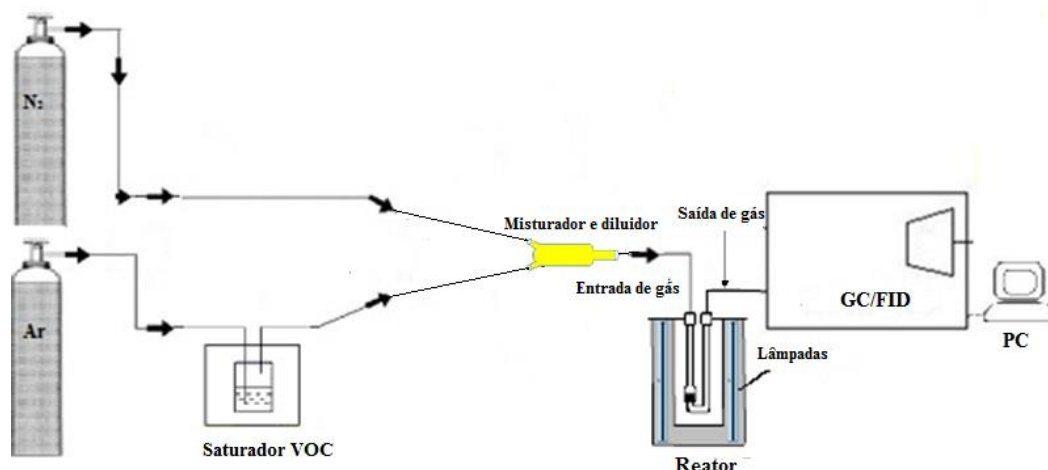


Figura 1: Unidade de reação em fase gasosa.

O fluxo de gás foi controlado por bolhômetro. A corrente de gás de acetona flui através do reator com vazão de 10 mL/min, com concentração de entrada de acetona de 2500 ppm calculada através da curva de calibração construída através de injeções líquidas (anexo I). O ar contaminado com o composto orgânico volátil foi passado através do fotoreator na ausência de iluminação até que o equilíbrio gás-sólido fosse estabelecido.

Depois que o equilíbrio foi estabelecido, a lâmpada foi ligada até que a temperatura permaneça constante em torno de 32 °C logo em seguida as amostras gasosas foram monitoradas através de um cromatógrafo a gás (VARIAN CP 3800) equipado com detectores de ionização em chama (FID) e coluna capilar Carbowax de polietilenoglicol (50 m x 0,32 mm x 0,25 cm) as condições cromatográficas podem ser visualizadas no capítulo anterior. A irradiação é realizada a partir da parte exterior do reator por duas (Lâmpadas.FL.COMP.PL9W/UVB G23 PL-S9W/01/2P PHILIPS) UV potência de 9 Watts e visível com potência de 30 Watts e foi posicionada paralelamente ao reator, a uma distância de aproximadamente 1 cm do reator.

Foram avaliadas a conversão total de COV (%) de acordo com a relação:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\% \quad \text{Equação (1)}$$

Onde C_{in} é a concentração inicial do composto e C_{out} é a concentração final. A C_{in} de acetona foi medida quando o nylon estava completamente saturado observado através do monitoramento online do cromatógrafo. Isto evita o efeito de absorção de acetona no

nanocompósito/Nylon e a diminuição da concentração de acetona pode então ser atribuída apenas à fotodegradação.

2.4. Caracterizações físicas

A difração de raios X foi utilizada para a determinação da estrutura cristalina. O difratômetro utilizado foi o equipamento PANalytical (modelo EMPYREAN SERIES 2) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) operando a uma voltagem de 40kV, corrente a 40 mA. Os difratogramas de raios X foram obtidos com passo $2\theta = 0,013^\circ$ num intervalo de 20 a 80 e velocidade angular de $(1,91^\circ/\text{min.})$. A identificação das fases foi realizada utilizando o padrão do banco de dados do software *X'Pert HighScore Plus v.2.2b*.

As medidas de fisissorção de N_2 a 77 K foram realizadas em um equipamento da marca QuantaChrome Multistation Instruments, modelo Autosorb 3B. Foram utilizadas para a determinação das características texturais dos catalisadores, onde a área superficial específica foi obtida a partir de isotermas de adsorção pelo método BET. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo durante 2 h a 100°C .

As medidas de DTA/TG foram realizadas em um equipamento da Shimadzu Simultâneos DTA-TG Apparatus. Utilizando aproximadamente 10 mg de cada amostra a partir da temperatura ambiente até 900°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, com fluxo de N_2 de 30mL/min e utilizando cadinhos de platina.

Os valores das energias de *band gap* dos catalisadores foram analisados pela técnica de espectroscopia no UV-visível em modo de refletância difusa (DRS). O equipamento empregado para as análises realizadas na faixa espectral de 200 nm – 800 nm foi um espectrofotômetro SHIMADZU – UV 2600 acoplado com esfera de integração ISR-2600 plus tendo como referência o BaSO_3 .

Os espectros de FTIR das amostras foram coletados em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum BX usando uma simples diluição das amostras com KBr, com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

A composição química elementar dos diferentes nanocompósitos PAni/ TiO_2 em pó e suportado no Nylon foram realizadas em um espectrômetro de raios-X de energia dispersiva Shimadzu EDX-720 modelo.

As medidas de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico por varredura (JSM-6510LV), equipado com sistema de microanálise por EDS. Nenhum tipo de pré-tratamento ou recobrimento foi necessário.

3. Resultados e discussão

3.1 Análises por difração de Raios X (DRX)

Na Fig.2 a-e são apresentados difratogramas de raio X das amostras de (PAni) pura, TiO_2 e nanocompósitos PAni/ TiO_2 . As amostras de PAni pura apresenta picos em $2\theta = 20$ e $25,35^\circ$ indicando material amorfo [31-34].

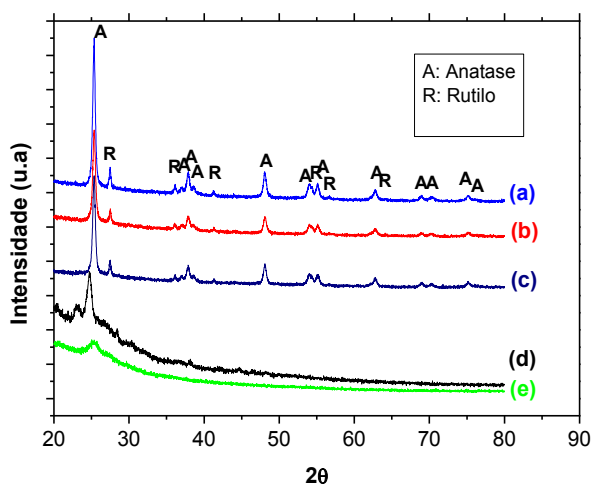


Figura 2: Padrões de difração de raios X (a) TiO_2 P 25 Degussa; (b) PAni/ TiO_2 HCl, (c) PAni/ TiO_2 A.A, (d) PAni A.A puro e (e) PAni HCl puro.

Já nos nanocompósitos de PAni/ TiO_2 HCl e PAni/ TiO_2 A.A (Figura 2 b e c) observa-se os picos referente ao dióxido de titânio na fase anatásio (A) e rutilo (R) indexado de acordo com o banco de dados do (JCPDS: 84-1285 Anatase) e (JCPDS: 73-2224 Rutilo) [35]. Pode-se observar também, que o TiO_2 P25 Degussa modificado tanto com PAni HCl como com PAni ácido acético, preparado por polimerização “*in situ*” não provoca qualquer modificação na posição dos picos ou alteração na estrutura cristalina do TiO_2 P 25 Degussa puro como esperado [25]. Geralmente, PANI sintetizados via

polimerização *in situ* em solução de ácido clorídrico e ácido acético apresenta a forma de sal de esmeraldina (ES) [25] e [36].

3.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

Na Fig. 3 a-c pode ser visualizado as análises de decomposição térmica (TG) dos PAni/TiO₂ P25 Degussa, PAni/TiO₂ HCl e PAni/TiO₂ A.A. Na Fig. 3 a), observa-se que as nanopartículas de TiO₂ puro são muito estáveis termicamente nas condições da análise e revela que a diminuição da massa em torno de 2%, em uma gama de 25 a 900°C pode ser atribuída à dessorção da água nas temperaturas em torno de 100 °C [37].

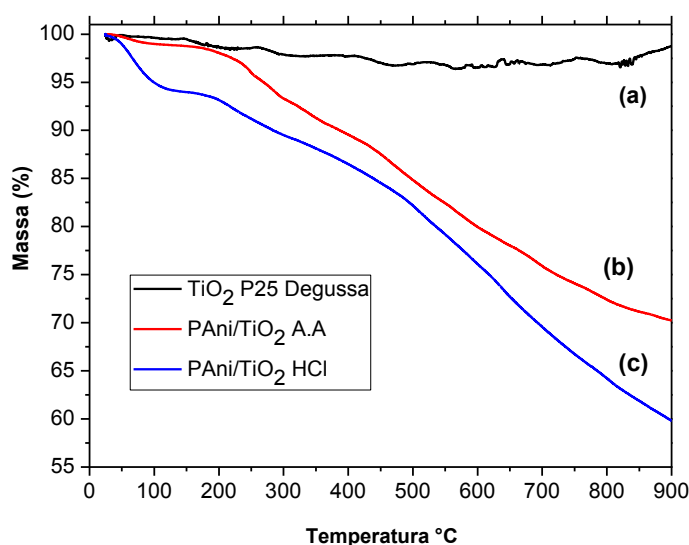


Figura 3: Curvas de TG das amostras de (a) TiO₂ P-25 Degussa, (b) PAni/TiO₂ A.A e (c) PAni/TiO₂ HCl.

Nas amostras de PAni/TiO₂ HCl inicialmente ocorre uma perda de massa de aproximadamente 5,8% em temperaturas entre as temperaturas de 25 a 120°C devido à presença de umidade absorvida, em seguida uma perda de massa em torno de 6,5% entre 130 a 400 °C também ocorre devido à decomposição de HCl protonado e entre as temperaturas 400 a 900°C a perda de massa de 27,8% é referente a degradação da PAni depositada sobre a superfície das nanopartículas de TiO₂, chegando a uma perda de massa total de aproximadamente 40%.

Para as amostras de PAni/TiO₂ A.A Fig. 3 b nota-se que a degradação térmica primeiramente é de 1,2% quando a temperatura é de 140 °C esta degradação está atribuída à evaporação da água adsorvida. O segundo estágio de perda de massa é de 8,5% entre as temperaturas de 150 e 400°C é a degradação do ácido acético e alguns contaminante inseridos na estrutura interna dos nanocompósitos. E por fim, uma perda de 20,1% entre

as temperaturas de 400 a 900°C está atribuída à degradação térmica da PANi inserida na estrutura das nanopartículas de TiO₂, formando um total de perda de massa de 29% o que alguns autores atribuem uma característica de alta estabilidade térmica à PANi [32] e [37].

3.3 Medidas de Área de Superfície Específica e isotermas de adsorção (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Na Fig. 4 a-c pode-se visualizar as isotermas de adsorção e dessorção e distribuição de tamanho de poro (detalhe) obtidas para as amostras de TiO₂ P 25 degussa, PANi/TiO₂ HCl e PANi/TiO₂ ácido acético. De acordo com a classificação (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry- IUPAC), todas as amostras apresentam isotermas de adsorção que podem ser identificadas como do tipo IV, indicando a presença de sólidos mesoporosos finamente divididos, com um ciclo de histerese a uma pressão (P/P_0) entre 0,8 e 1,0 [38].

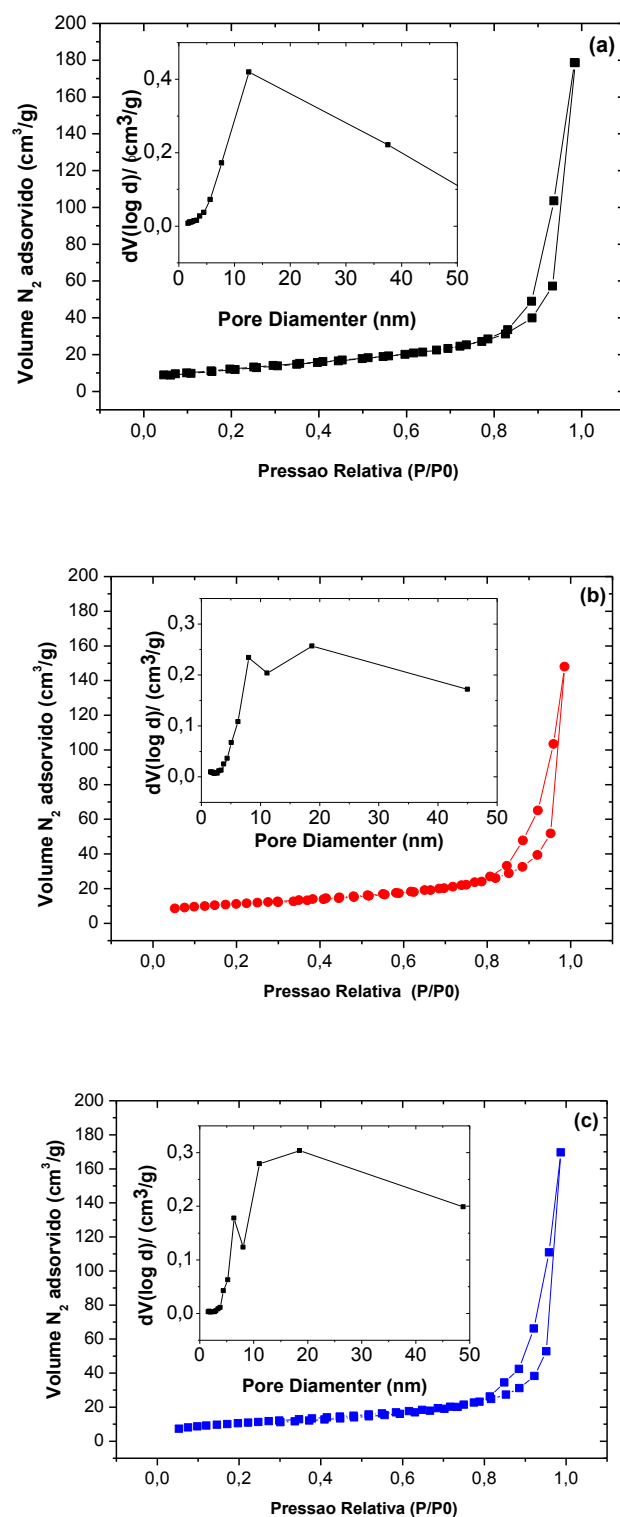


Figura 4: Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras: (a) TiO_2 P 25 Degussa (b) $PAni/TiO_2$ HCl (c) $PAni/TiO_2$ A.A.

Os resultados de histerese são semelhantes aos obtidos nos trabalhos de WEI *et al.*, [38], que sintetizaram nanocompósitos de PAni/TiO₂ pelo método hidrotérmico através da mistura entre as suspensões de PAni e uma solução aquosa de TiCl₄ em ácido clorídrico.

Com as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obteve-se a área específica pelo método BET e as distribuições de tamanho de poro foram calculadas usando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Tabela 1). As amostras de PAni/TiO₂ HCl e PAni/TiO₂ A.A apresentaram área superficial (S_{BET}) 39,7 e 38,53 m² g⁻¹ respectivamente, as áreas superficiais menores do que as apresentadas pelo TiO₂ P 25 Degussa 44,13 m² g⁻¹ puro, ou seja, a área de superficial diminui após a formação dos nanocompósitos PAni/TiO₂, porém não é a diminuição significativa. Este comportamento sugere que a polianilina sintetizada via polimerização *in situ* foi depositada sobre a superfície das partículas de TiO₂ P 25 Degussa [39].

Tabela 1: Área superficial específica, tamanho médio de poro e volume de poro.

Amostras	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Tamanho médio de poro (nm)	Volume de poro (cm ³ /g)
TiO ₂ P-25 Degussa	44,13	12,54	0,273
PAni/TiO ₂ HCl	39,7	18,72	0,229
PAni/TiO ₂ Ácido acético	38,53	18,53	0,262

O mesmo comportamento ocorre com os resultados de distribuição de tamanho de poro (Tabela 1) que apresentou um aumento nanocompósitos de PAni/TiO₂ HCl ou ácido acético o que é classificado segundo a IUPAC como mesoporos.

3.4 Espectroscopia com Refletância Difusa no UV-visível

Na Fig. 5 a-c podem ser observados os espectros de absorção obtidos na região do ultravioleta-visível e o gráfico (detalhe) da função de Kubelka Munk (KM) modificada $[(F(R)h\nu)^{1/2}]$ versus $h\nu$ utilizado para o cálculo da energia de *band gap*. O *band gap* é obtido a partir da extrapolação linear de Tauc, e a função de KM é obtida a partir dos espectros de reflectância seguindo a relação $F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})}{2R_{\infty}}$, onde R é reflectância correspondente a amostra. Na Fig. 5-a podem ser visualizadas as amostras de TiO₂

Degussa P-25 e mostra a absorção no pico em 330 nm correspondendo ao UV e *band gap* de 3,32 eV, resultado semelhante ao trabalho de Rengifo-Herrera *et al.* [40] que foi estimado em foi estimada a 3,10 eV.

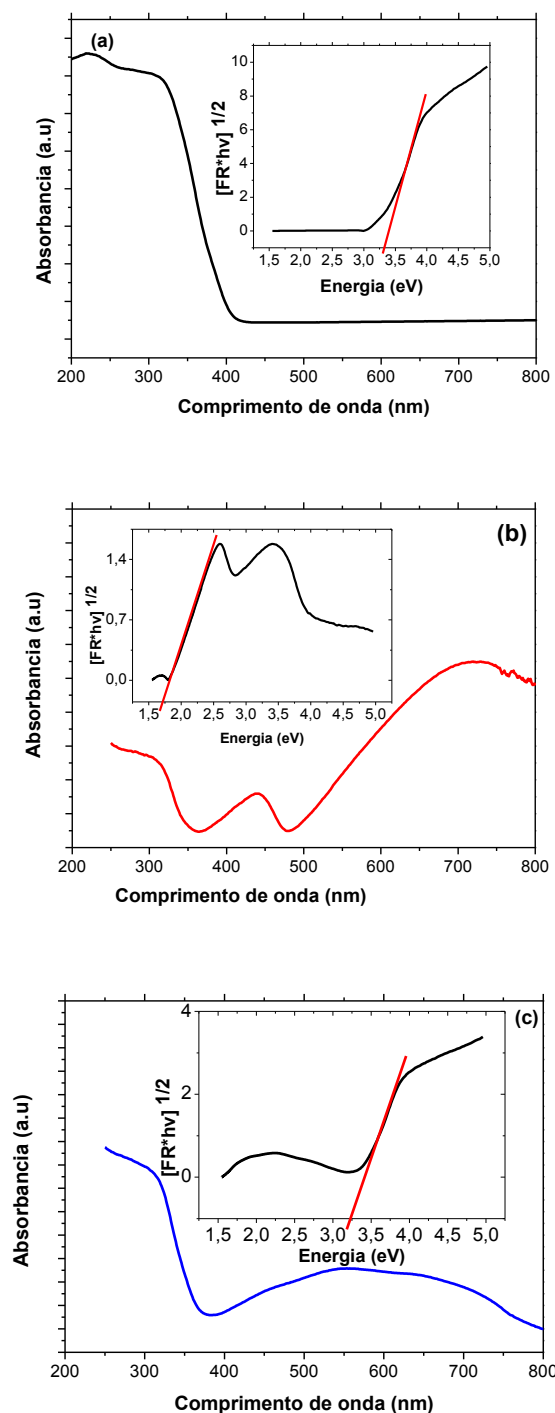


Figura 5: Espectros de UV-vis e o gráfico da função de Kubelka Munk *versus* $h\nu$ (inset) das amostras a) TiO₂ P 25 Degussa, b) PAni/TiO₂ HCl e c) PAni/TiO₂ A.A.

A amostra de PAni/TiO₂ HCl apresentou três picos de absorção, sendo o primeiro em torno de 310, o segundo por volta de 430 e o terceiro em 656 nm bandas características de polianilina sal esmeraldina e estas bandas são atribuídas à transição $\pi - \pi^*$ nos anéis benzóides, e à transferência de cargas dos anéis benzóides, para os anéis quinóides, confirmando o estado de dopagem superficial da PAni nas partículas de TiO₂ e apresentaram energia de *band gap* de 1,77 eV estes resultados estão de acordo com alguns trabalhos que apresentaram energia de *band gap* de aproximadamente 2,00 eV [41-43].

Já para as amostras de PAni/TiO₂ ácido acético na Fig. 5-c ocorreu um pico de absorção na banda em torno de 630 nm que novamente está relacionado a presença da PAni nas nanopartículas de TiO₂ e foi encontrada energia de *band gap* na faixa de 3,27 eV [44]. É possível observar que ocorreu um decréscimo para os valores de energia de *bandgap* calculados por extrapolação quando comparado com o TiO₂ P 25 Degussa puro com os nanocompósitos PAni/TiO₂ HCl.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de PAni/TiO₂ HCl e PAni/TiO₂ A.A Fig. 6 a e b. Como pode ser observado nas imagens, houve a adesão dos nanocompósitos formando uma camada branca de partículas TiO₂ bem distribuídas na superfície da rede de nylon. Resultado confirmado pela técnica de EDX (Tabela 2).

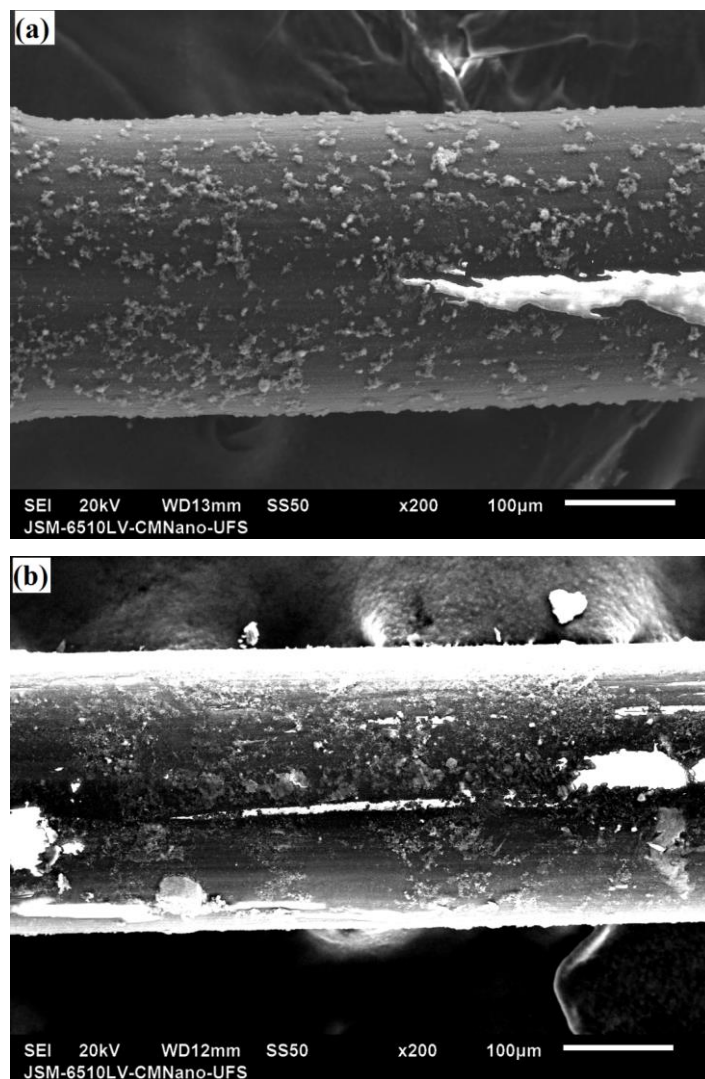


Figura 6: Imagens de MEV suportados na rede de nylon (a) Pani/TiO₂ HCl, (b) Pani/TiO₂ A.A.

Os resultados das análises composicionais EDX podem ser visualizados na Tabela 2. Foi possível verificar a presença do elemento Ti nos compósitos PANi/TiO₂ em forma de pó como também suportados no nylon corroborando com os resultados de MEV apresentados acima.

Tabela 2: Composição elementar EDX de compósitos de PANi/ TiO₂ e PANi/TiO₂ suportado em nylon.

Amostras	Elementos (%)			
	Ti	S	Si	Cl
PAni/TiO ₂ HCl	92	1,4	0,9	5
PAni/TiO ₂ Ácido acético	97	2,2	0,3	-
PAni/TiO ₂ HCl Nylon	82,6	15,6	-	1,8
PAni/TiO ₂ A.A Nylon	51	8,3	21	-

Além do elemento Ti, também são formados pelos elementos de S, Si, Cl. O Cl vem do ácido clorídrico da (PANI) na forma sal esmeraldina.

3.6. Análises FT-IR

Na Fig. 7 a-c podem ser visualizados os espectros FTIR das amostras. Nas Fig. b e c são identificados principais picos característicos de polianilina em 1578 cm^{-1} relativo a ($\text{C}=\text{N}$ modo de alongamento para a unidade quinonóide), nos picos em torno de 1481 e 1496 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ modo de alongamento para unidade benzenóides), 1301 cm^{-1} (modo de alongamento $\text{C}-\text{N}$ da unidade benzenóide), nos picos a 1301 cm^{-1} é atribuída ao alongamento $\text{C}-\text{N}$ da unidade benzenóide [45] e [46]. As bandas de absorção em 1245 e 1264 cm^{-1} têm sido atribuídos ao modo de alongamento ($\text{C}-\text{N}$) benzenóide em forma de polaron de PANi sal esmeraldina [47].

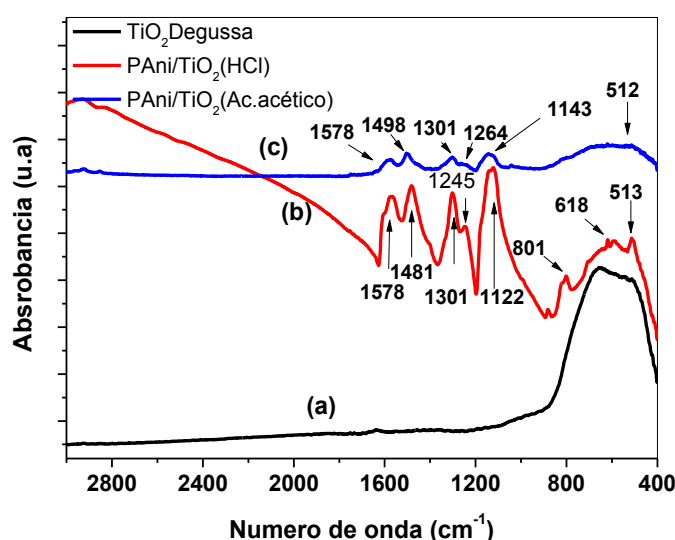


Figura 7: Espectros FTIR das amostras a) TiO_2 P 25 Degussa, b) PANi/TiO_2 HCl e c) PANi/TiO_2 A.A.

Os picos apresentados em 1122 e 1143 cm^{-1} pode ser atribuído a uma flexão no plano da vibração $\text{C}-\text{H}$ (modo $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$, $\text{Q}=\text{N}+\text{H}-\text{B}$ e $\text{B}-\text{N}+\text{H}-\text{B}$, onde Q representa a unidade quinonóide e B benzenóide) da PANi [48]. Já o pico de 801 cm^{-1} apareceu apenas nas amostras de PANi/TiO_2 HCl, e está associado com anéis aromáticos Para substituído [49]. Além disso, a banda de baixa frequência em torno de 512 cm^{-1} é devido à vibração de $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ [51].

3.7 Atividade fotocatalítica dos nanocompositos suportados na rede de nylon

Na Figura 8. A a-c) e 8.B) pode-se observar os resultados da fotocatalise em fase gasosa na degradação de acetona em concentração de 2500 ppm utilizando TiO_2 P25 Degussa e nanocompósitos Pani/ TiO_2 HCl e Pani/ TiO_2 A.A sob a irradiação UV com tempo de reação de 60 minutos. Como pode ser visto na Figura 8 a-c as curvas de degradação são semelhantes para os três materiais ocorreu um aumento na concentração de saída da acetona assim que a luz UV foi ligada. Isto ocorre devido a uma mistura complexa de fenômenos de oxidação e de dessorção segundo Lillo-Ródenas *et al.*, [51]. Assim, embora ocorra alguma oxidação de acetona na superfície dos fotocatalisadores suportados em nylon, não é suficiente para o fotocatalisador oxidar toda acetona adsorvida e ao mesmo tempo a acetona vinda com concentração inicial de 2500 ppm da corrente de entrada no tempo de reação de 60 minutos. O comportamento da curva de degração foram semelhantes aos obtidos no trabalho de Lillo-Ródenas *et al.*, [51] que realizaram a fotocátalise de propeno em uma concentração de 100 ppm.

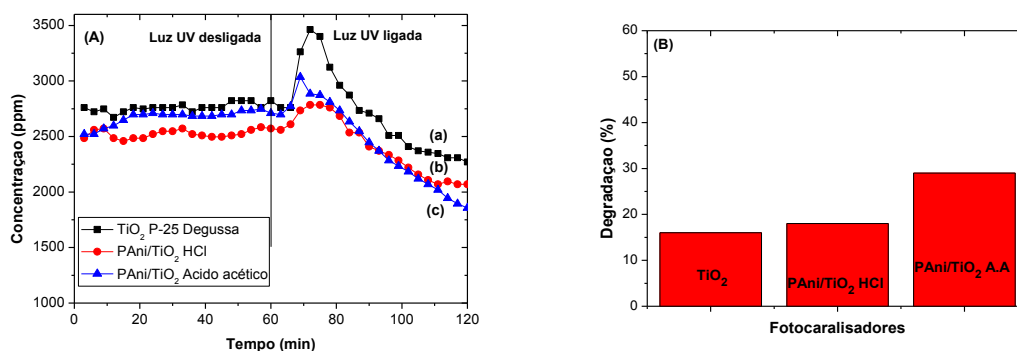


Figura 8: Fotodegradação de acetona A a) TiO_2 – P 25 Degussa, b) Pani/ TiO_2 HCl e c) Pani/ TiO_2 A.A e B) eficiência de degradação da acetona utilizando luz UV.

Pode-se notar ainda que após a dessorção ocorreu a degradação da acetona com concentração de 2500 ppm utilizando lâmpada UV. Como visualizado na Fig. 8.B, a degradação de acetona pelos fotocatalisadores TiO_2 P 25 Degussa, nanocompósitos Pani/ TiO_2 HCl e Pani/ TiO_2 A.A 16, 18 e 29% respectivamente em 1 h de reação. No trabalho de Bianchi *et al.*, [9], os autores usaram TiO_2 P 25 na fotodegradação de acetona e obtiveram 100% de degradação em 1 h de reação e usaram concentração bem menor 400 ppm com umidade de 40% as degradações fotocatalíticas foram conduzidas em um reator cilíndrico de vidro Pyrex com diâmetro de 200 mm e o volume eficaz de 5 L. A quantidade

de catalisador (sob a forma de pó depositado a partir de pasta de 2-propanol no disco de vidro plano) usado nos testes foi de 0,05 g.

Atividades fotocatalítica dos nanocompósitos de PANi/TiO₂ HCl, PANi/TiO₂ A.A e TiO₂ P 25 (usado como referência) todos suportados em nylon testados para a decomposição de acetona na concentração de 2500 ppm sob irradiação de luz visível e em um tempo de 1 h e eficiência de degradação, podem ser visualizados na Fig.9.A a-c e 9.B. Pode-se notar o mesmo comportamento citado anteriormente um aumento na concentração de saída da acetona assim que a luz UV foi ligada devido a uma mistura a desorção da acetona na superfície do catalisador. Na Fig.10 b) a degradação da acetona sob irradiação visível foi ligeiramente mais rápida que as demais, o que pode estar relacionado com a atividade mais elevada na presença da luz visível [28].

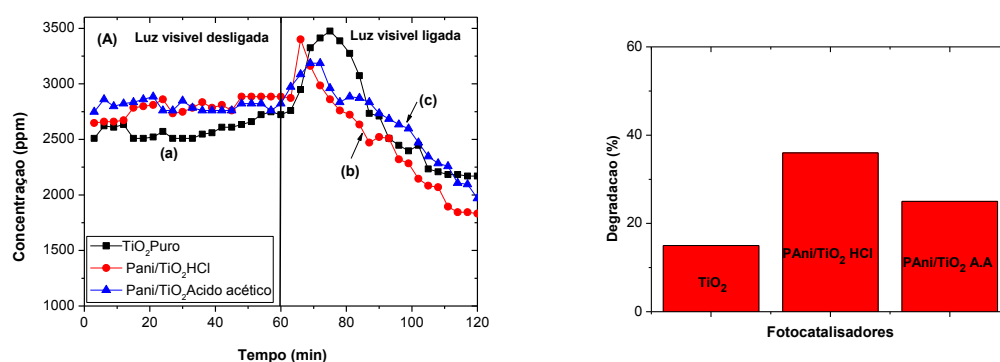


Figura 9: Fotodegradação de acetona a) TiO₂ – P 25 Degussa, b) PANi/TiO₂ HCl e c) PANi/TiO₂ A.A utilizando luz UV.

Na Fig. 09.B) as eficiências de degradação da acetona pelos fotocatalisadores TiO₂ P 25 Degussa, nanocompósitos PANi/TiO₂ HCl e PANi/TiO₂ A.A foi de 15, 36 e 25% respectivamente em 1 h de reação. A eficiência de degradação da acetona com o tempo de reação de 1 h e sob irradiação visível foi maior quando utilizado o nanocompósito PANi/TiO₂ HCl suportado em nylon, devido a absorção da luz visível ($\lambda > 450$ nm) o que corresponde uma energia de *band gap* de 1,77 eV resultado apresentado anteriormente por DRS e através da PANi gerando à transição $\pi - \pi^*$ nos anéis benzóides, e à transferência de cargas dos anéis benzóides, para os anéis quinóides, entregando os elétrons excitados para a banda de condução do TiO₂ e em seguida os elétrons entram em contato com um receptor de elétrons adsorvido, produzindo o radical ($\bullet$ OH) e por apresentar uma maior quantidade de TiO₂ quando o nanocompósito foi formado resultado apresentado por EDX [53].

4. Conclusões

Neste estudo, nanocompósitos de PANi/TiO₂ com ácido clorídrico e ácido acético foram sintetizados via polimerização *in situ* e suportados em rede de nylon, com sucesso e testados na reação de fotocatalise em fase gasosa para degradação de acetona usando luz UV e luz visível. Análises de espectroscopia UV-VIS (DRS) sobre as características do nanocompósito de PANi/TiO₂ HCl e ácido acético pode confirmar a presença de PANi e TiO₂ e que podem ser combinados com sucesso gerando um efeito sinérgico. Medidas de FT-IR corroboraram com a informação das análises de DRS e pode-se verificar a presença de PANi e TiO₂ através das bandas espectrais. Para verificar se ocorreu a impregnação dos nanocompósitos na rede de nylon foram realizadas análises de (MEV) e EDX e foi constatada a presença dos nanocompositos PANi/TiO₂ HCl e PANi/TiO₂ ácido acético na superfície do nylon. Reações em fase gasosa para fotodegradação de acetona sob a luz UV e luz visível foram realizadas e foi constatado que os nanocompósitos de PANi/TiO₂ HCl e PANi/TiO₂ ácido acético suportados em nylon são ativados sob a irradiação de luz visível e UV. Sob irradiação de luz visível, as eficiências de decomposição fotocatalítica dos nanocompósitos PANi/TiO₂ HCl foi maior pois a energia de excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução foi menor confirmando o resultado apresentado nas análises DRS além de apresentar maior quantidade de TiO₂ confirmados pelo EDX.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Apoio à Pesquisa e Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe-FAPITEC pelas bolsas de estudo e apoio financeiro para este trabalho.

Referências

- [1] YOUNG, C.; LIM, T. M.; CHIANG, K.; SCOTT, J.; AMAL, R. Photocatalytic oxidation of toluene and trichloroethylene in the gas-phase by metallised (Pt, Ag) titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 78, p. 1–10, 2008.
- [2] CORONADO, J.M.; ZORN, M. E.; TEJEDOR-TEJEDOR, I.; ANDERSON, M. A. Photocatalytic oxidation of ketones in the gas phase over TiO₂ thin films: a kinetic study on the influence of water vapor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 43, p. 329–344, 2003.
- [3] KHAN, F. I. E.; GHOSHAL, A.K. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13, p. 527–545, 2000.
- [4] YANG, S.; ISHIKAWA, Y.; ITOH, H.; FENG, Q. Fabrication and characterization of core/shell structured TiO₂/polyaniline nanocomposite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 356, p. 734–740, 2011.
- [5] MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, p. 990–1003, 2010.
- [6] ALBERICI, R. M.; CANELA, M. C; EBERLIN, M. N.; JARDIM, W. F. Catalyst deactivation in the gas phase destruction of nitrogen-containing organic compounds using TiO₂/UV–VIS, *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, p. 389–397, 2001.
- [7] DEBONO, O.; THÉVENET, F.; GRAVEJAT, P.; HÉQUET, V.; RAILLARD, C.; COQ, L.L.; LOCOGE, N. Gas phase photocatalytic oxidation of decane at ppb levels: Removal kinetics, reaction intermediates and carbon mass balance, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 258, p. 17–29, 2013.
- [8] CHOI, J.; LEE, H.; CHOIC, Y.; KIMD, S.; LEE, S.; LEE, S.; CHOIC, W.; LEE, J. Heterogeneous photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Effects of wastewater effluent matrix and catalyst modifications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, p. 8–16, 2014.
- [9] BIANCHI, C.L.; GATTO, S.; PIROLA, C.; NALDONI, A.; DI MICHELE, A.; CERRATO, G.; CROCELLÀ, V.; CAPUCCI, V. Photocatalytic degradation of

acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, p.123–130, 2014.

- [10] SHEN, W.; ZHANG, C.; LI, Q.; ZHANG, W.; CAO, L.; YE, J. Preparation of titanium dioxide nanoparticle modified photocatalytic self-cleaning concrete. *Journal of Cleaner Production*, 87, p. 762-765, 2015.
- [11] LANESE, V.; SPASIANO, D.; MAROTTA, R.; DI SOMMA, I.; LISI, L.; CIMINO, S.; ANDREOZZI, R. Hydrogen production by photoreforming of formic acid in aqueous copper/TiO₂ suspensions under UV-simulated solar radiation at room temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, p. 9644-9654, 2013.
- [12] WU, D.; CAO, K.; WANG, H.; WANG, F.; GAO, Z.; XU, F.; GUO, Y.; JIANG, K. Tunable synthesis of single-crystalline-like TiO₂ mesocrystals and their application as effective scattering layer in dye-sensitized solar cells, *Journal of Colloid and Interface Science*, 456, p. 125–131, 2015.
- [13] SALUNKHE, D.B.; DUBAL, D. P.; SALI, J.V.; SANKAPAL, B. R. Room temperature linker free growth of CdSe quantum dots on mesoporous TiO₂: solar cell application, *Ceramics International*, 41, p. 3940–3946, 2015.
- [14] MONTEIRO, R.A.R.; MIRANDA, S.M.; VILAR, V.J.P.; PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; TAVARES, P. B.; BOAVENTURA, R.A.R.; FARIA, J. L.; PINTO, E.; SILVA, A. M.T. N-modified TiO₂ photocatalytic activity towards diphenhydramine degradation and Escherichia coli inactivation in aqueous solutions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, p. 66–74, 2015.
- [15] XIAO, J.; XIE, Y.; CAO, H.; NAWAZ, F.; ZHANG, S.; WANG, Y. Disparate roles of doped metal ions in promoting surface oxidation of TiO₂ photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 315, p. 59–66, 2016.
- [16] TWESME, T. M.; TOMPKINS, D. T.; ANDERSON, M. A.; ROOT, T. W. Photocatalytic oxidation of low molecular weight alkanes: Observations with ZrO₂–TiO₂ supported thin films, *Applied Catalysis B: Environmental*, 64, p. 153–160, 2006.
- [17] MOZIA, S.; BUBACZ, K.; JANUS, M.; MORAWSKI, A. W. Decomposition of 3-chlorophenol on nitrogen modified TiO₂ photocatalysts, *Journal of Hazardous Materials*, 203–204, p. 128– 136, 2012.

- [18] BHADRA, S.; KHAISTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Progress in Polymer Science*, 34, p. 783-810, 2009.
- [19] GOEL, S.; GUPTA, A.; SINGH, K. P.; MEHROTRA, R.; KANDPAL, H.C. Optical studies of polyaniline nanostructures, *Materials Science and Engineering: A*, 443, p. 71–76, 2007.
- [20] WANG, Y.; JI, H.; SHI, H.; ZHANG, T.; XIA, T. D. Fabrication and characterization of stearic acid/polyaniline composite with electrical conductivity as phase change materials for thermal energy storage, *Energy Conversion and Management*, 98, p. 322–330, 2015.
- [21] LI, Z-F.; BLUM, F. D.; BERTINO, M. F.; KIM, C-S. Amplified response and enhanced selectivity of metal-PANI fiber composite based vapor sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161, p. 390–395, 2012.
- [22] SHARMA, B.K.; GUPTA, A.K.; KHARE, N.; DHAWAN, S.K.; GUPTA, H.C. Synthesis and characterization of polyaniline–ZnO composite and its dielectric behavior, *Synthetic Metals*, 159, p. 391–395, 2009.
- [23] ESKIZEYBEK, V.; SARI, F.; GULCE, H.; GULCE, A.; AVCI, A. Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 119– 120, p. 197–206, 2012.
- [24] AMEEN, S.; AKHTAR, M.S.; ANSARI, S.G.; YANG, O-B.; SHIN, H.S. Electrophoretically deposited polyaniline/ZnO nanoparticles for p–n heterostructure diodes, *Superlattices and Microstructures*, 46, p. 872–880, 2009.
- [25] LI, X.; WANG, D.; CHENG, G.; LUO, Q.; AN, J.; WANG, Y. Preparation of polyaniline-modified TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination, *Applied Catalysis B: Environmental*, 81, p. 267–273, 2008.
- [26] LIAO, G.; CHEN, S.; QUAN, X.; ZHANG, Y.; ZHAO, H. Remarkable improvement of visible light photocatalysis with PANI modified core–shell mesoporous TiO₂ microspheres, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, p. 126–131, 2011.

- [27] LI, Q.; ZHANG, C.; LI, J. Photocatalysis and wave-absorbing properties of polyaniline/TiO₂ microbelts composite by in situ polymerization method, *Applied Surface Science*, 257, p. 944–948, 2010.
- [28] JO, W-K.; KANG, H-J. (Ratios: 5, 10, 50, 100, and 200) Polyaniline/TiO₂ composites under visible- or UV-light irradiation for decomposition of organic vapors, *Materials Chemistry and Physics*, 143, p. 247-255, 2013.
- [29] VERBRUGGEN, S. W.; RIBBENS, S.; TYTGAT, T.; HAUCHECORNE, B.; SMITS, M.; MEYNEN, V.; COOL, P.; MARTENS, J. A.; LENAERTS, S. The benefit of glass bead supports for efficient gas phase photocatalysis: Case study of a commercial and a synthesised photocatalyst, *Chemical Engineering Journal*, 174, p. 318–325, 2011.
- [30] SIRISUK, A.; HILL JR., C.G.; ANDERSON, M.A. Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings, *Catalysis Today*, 54, p. 159–164, 1999.
- [31] ZHANG, L.; LIU, P.; SU, Z. Preparation of PAni-TiO₂ nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation, *Polymer Degradation and Stability*, 91, p. 2213–2219, 2006.
- [32] BHADRA, S.; KHAISTGIR, D. Determination of crystal structure of polyaniline and substituted polyanilines through powder X-ray diffraction analysis, *Polymer Testing*, 27, p. 851–857, 2008.
- [33] SRIVASTAVA, S.; KUMAR, S.; SINGH, V.N.; SINGH, M.; VIJAY, Y.K. Synthesis and characterization of TiO₂ doped polyaniline composites for hydrogen gas sensing, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, p. 6343-6355, 2011.
- [34] WANG, B.; LIU, C.; YIN, Y.; YU, S.; CHEN, K.; LIU, P.; LIANG, B. Double template assisting synthesized core–shell structured titania/polyaniline nanocomposite and its smart electrorheological response, *Composites Science and Technology*, 86, p. 89–100, 2013.
- [35] SANO, T.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C.; GEANTET, C.; MATSUZAWA, S. Degradation of C₂H₂ with modified-TiO₂ photocatalysts under visible light irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 284, p. 127–133, 2008.

- [36] BLINOVA, N. V.; BOBER, P.; HROMÁDKOVÁ, J.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J.; PROKEŠ, J. Polyaniline–silver composites prepared by the oxidation of aniline with silver nitrate in acetic acid solutions, *Polymer International*, 59, p. 437–446, 2010.
- [37] PHAM, Q. M.; PHAM, D. H.; KIM, J-S.; KIM, E. J.; KIM, S. Preparation of polyaniline–titanium dioxide hybrid materials in supercritical CO₂. *Synthetic Metals*, 159, p. 2141–2146, 2009.
- [38] WEI, J.; ZHANG, Q.; LIU, Y.; XIONG, R.; PAN, C.; SHI, J. Synthesis and photocatalytic activity of polyaniline–TiO₂ composites with bionic nanopapilla structure, *Journal of Nanoparticle Research*, 13, p. 3157–3165, 2011.
- [39] LI, X.; WANG, G.; LI, X.; LU, D. Surface properties of polyaniline/nano-TiO₂ composites, *Applied Surface Science*, 229, p. 395–401, 2004.
- [40] RENGIFO-HERRERA, J.A.; KIWI, J.; PULGARIN, C. N, S co-doped and N-doped Degussa P-25 powders with visible light response prepared by mechanical mixing of thiourea and urea. Reactivity towards E. coli inactivation and phenol oxidation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 205, p. 109–115, 2009.
- [41] MASIDA, S.; TAYADEB, R.; RAO, N. N. Efficient visible light active Polyaniline/TiO₂ nanocomposite photocatalyst for degradation of Reactive Blue 4, *International Journal of Photocatalysis*, 119, p. 190-203, 2015.
- [42] PAWAR, S. G.; PATIL, S. L.; CHOUGULE, M. A.; MANE, A. T.; JUNDALE, D. M.; PATIL, V. B. Synthesis and Characterization of Polyaniline: TiO₂ Nanocomposites, *International Journal of Polymeric Materials*, 59, p. 777–785, 2010.
- [43] DEIVANAYAKI, S.; PONNUSWAMY, V.; ASHOKAN, S.; JAYAMURUGAN, P.; MARIAPPAN, R. Synthesis and characterization of TiO₂-doped Polyaniline nanocomposites by chemical oxidation method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, p. 554–559, 2013.
- [44] SAVITHA, K.U.; PRABU, H. G. One-pot synthesis of PANI–TiO₂ (anatase) hybrid of low electrical resistance using TiCl₄ as precursor, *Materials Chemistry and Physics*, 130, p. 275– 279, 2011.

- [45] ZHANG, L.; LIU, P.; SU, Z. Preparation of PANI/TiO₂ nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation, *Polymer Degradation and Stability*, 91, p. 2213-2219, 2006.
- [46] WEI, J.; ZHANG, Q.; LIU, Y.; XIONG, R.; PAN, C.; SHI, J. Synthesis and photocatalytic activity of polyaniline–TiO₂ composites with bionic nanopapilla structure, *Journal of Nanoparticle Research*, 13, p. 3157-3165, 2011.
- [47] RADOIČIĆ, M.; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G.; ŠAPONJIĆ, Z. V.; MITRIĆ, M.; KONSTANTINOVIĆ, Z.; STOILJKOVIĆ, M.; NEDELJKOVIĆ, J. M. Structural and magnetic properties of nanocomposites based on nanostructured polyaniline and titania nanotubes, *Journal of Materials Science*, 48, p. 5776–5787, 2013.
- [48] BIAN, C.; XUE, G. Nanocomposites based on rutile-TiO₂ and polyaniline, *Materials Letters*, 61, p. 1299–1302, 2007.
- [49] YAVUZ, A. G.; GÖK, A. Preparation of TiO₂/PANI composites in the presence of surfactants and investigation of electrical properties, *Synthetic Metals*, 157, p. 235–242, 2007.
- [50] MADAENI, S.S.; GHAEMI, N.; ALIZADEH, A.; JOSHAGHANI, M. Influence of photo-induced superhydrophilicity of titanium dioxide nanoparticles on the anti-fouling performance of ultrafiltration membranes, *Applied Surface Science*, 257, p. 6175–6180, 2011.
- [51] LILLO-RÓDENAS, M.A.; BOUAZZA, N.; BERENGUER-MURCIA, A.; LINARES-SALINAS, J.J.; SOTO, P.; LINARES-SOLANO, A. Photocatalytic oxidation of propene at low concentration, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, p. 298–309, 2007.
- [52] ZHANG, H.; ZONG, R.; ZHAO, J.; ZHU, Y. Dramatic Visible Photocatalytic Degradation Performances Due to Synergetic Effect of TiO₂ with PANI, *Environmental Science & Technology*, 42, p. 3803–3807, 2008.

CAPÍTULO VII

7.1 Artigo II - Preparação e caracterização de partículas de dióxido de titânio usando líquido iônico em CO₂ supercrítico

L.R. Prado^a, E. Franceschi^a, R. T. Figueiredo^a, R. S. Silva^b, C.T. Meneses^c, F.M.R.

Mendonça^a, S.M.S. Egues^a, G.R. Salazar-Banda^{a,*}

^a *Instituto Tecnologia e Pesquisa/Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, C.P. 300, 49032-490 Aracaju, SE, Brazil.*

^b *Grupo de Materiais Cerâmicos Avançados, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Campus Universitário, C.P.49.100-000, São Cristóvão, SE, Brazil.*

^c *Universidade Federal de Sergipe, Campus Prof. Alberto Carvalho, Departamento de Física, 49500-000 Itabaiana, SE, Brazil.*

Submetido ao periódico ***Microporous and Mesoporous Materials***

Resumo

Neste trabalho, foram preparadas partículas de dióxido de titânio (TiO_2) mesoporosas através de uma síntese utilizando Anti-Solvente Supercrítico (SAS) na presença do líquido iônico (LI), 1-metil-3-octilimidazólio bis [trifluorometilsulfonil] imida, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Além disso, foi investigado a influência da variação da razão molar do precursor tetra isopropoxido de titânio/isopropanol e proporção molar de líquido iônico/precursor. A caracterização dos materiais foi feita por intermédio das seguintes técnicas: difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica TGA/DTA, área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os resultados indicam a formação de cristais na fase (anatase e brookite) após a calcinação de 450°C por 2 horas e os picos da fase brookite ficaram mais intensos nas amostras com líquido iônico. As partículas de TiO_2 , apresentaram boas propriedades estruturais, como a área de superfície elevada, porosidade controlada, distribuição de tamanho dos poros menores que 6 nm e boa estabilidade térmica da perda de área superficial. Foram produzidas partículas com morfologia do tipo esférica e quando sintetizadas na presença de L.I mostraram-se formas regulares e superfície lisa. Em contrapartida, o incremento do tamanho médio de partículas mostrou-se diretamente proporcional ao aumento da proporção de precursor/álcool.

Palavras-chave: Antisolvente Supercrítico, CO_2 supercrítico, líquido iônico, partículas de TiO_2 .

1. Introdução

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material semiconductor de relevante utilização devido às suas excelentes propriedades fotocatalíticas e elétricas [1]. Muitos estudos têm sido realizados e provado que o TiO_2 é adequado para várias aplicações, tais como fotodegradação de poluentes orgânicos em água e ar, células solares sensibilizadas por corante, janelas e paredes autolimpantes, produção de hidrogênio e placas solares [2-8].

Dentre as diversas aplicações a que mais se destaca é o uso do TiO_2 na fotocatalise e é aceita como uma das tecnologias mais promissoras para a completa destruição e eliminação de contaminantes orgânicos no ambiente [9, 10]

Um relevante aspecto na preparação do catalisador TiO_2 é o desenvolvimento de partículas com tamanho de grão pequeno, de elevada área superficial, porosidade controlada e distribuição de tamanho de poro, com o intuito de melhorar ainda mais a atividade catalítica e a eficiência do processo [11]. O dióxido de titânio é sintetizado por diferentes métodos, incluindo sol-gel, hidrotérmico, emulsão, ultra-som e de micro-ondas [12 - 16].

Entre os métodos propostos, o método de fluido supercrítico (FSC) é o mais recente. Dióxido de carbono supercrítico (scCO_2) é o fluido muito utilizado devido às suas propriedades críticas favoráveis, ou seja, baixa temperatura crítica ($TC = 304,2 \text{ K}$) e pressão crítica moderada ($PC = 7,38 \text{ MPa}$) [17]. O uso de dióxido de carbono supercrítico (scCO_2) como uma ferramenta alternativa para a produção de novos materiais poderiam minimizar consideravelmente os riscos ambientais por ter propriedades ambientalmente adequada, não-tóxica, não inflamável, barato e reciclável. Recentemente, a preparação de TiO_2 com alta área superficial foi o foco de diversos estudos usando alta pressão [18, 19].

Nos últimos anos, os líquidos iônicos (LIs) atraíram a atenção de muita pesquisa e foram utilizados com sucesso em diferentes tipos de reações como meios de síntese verde. Eles são amplamente utilizados como solventes orgânicos, reagentes, ou modelos em reações químicas e podem atuar como um estabilizador, devido à baixa tensão superficial devido à sua composição, que consiste de íons positivos e negativos, bem como a sua baixa pressão de vapor, elevada capacidade de calor e a estabilidade química [20], [21], [22]. O líquido iônico (LI) também têm sido foco de muitos pesquisadores para sintetizar TiO_2 com elevada área superficial através do método sol-gel [23], [26].

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é sintetizar nanopartículas de TiO_2 em uma rota verde utilizando dióxido de carbono supercrítico na presença de líquido iônico,

[C₈mim][NTf₂]. Além disso, caracterizar por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTA), isotermas de adsorção e dessorção pelo método Brunauer, Emmett, Teller (BET), Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2. Experimental

2.1 Materiais

Isopropanol (iPrOH) (Sigma-Aldrich, 99,5%), tetra isopropóxido de titânio (TTIP) (Sigma-Aldrich, 97%), líquido iônico (LI), 1-metil-3-octilimidazólio bis [trifluorometilsulfonil] imida, [C₈mim][NTf₂], o LI foram adquiridos a Ionic Liquids Technologies (Iolitec) com uma pureza de 99%. Dióxido de carbono (grau analítico) com uma pureza de 99% e foi adquirido com a White Martins.

2.2 Síntese de TiO₂ via CO₂ supercrítico usando líquido iônico

A síntese do fotocatalisador (TiO₂) foi realizada em um aparato experimental baseado na técnica que emprega fluidos pressurizados como antisolvente supercrítico (SAS), de acordo com a Figura 01. Mais detalhes da unidade experimental e a operação pode ser encontrado em outro estudo [23].

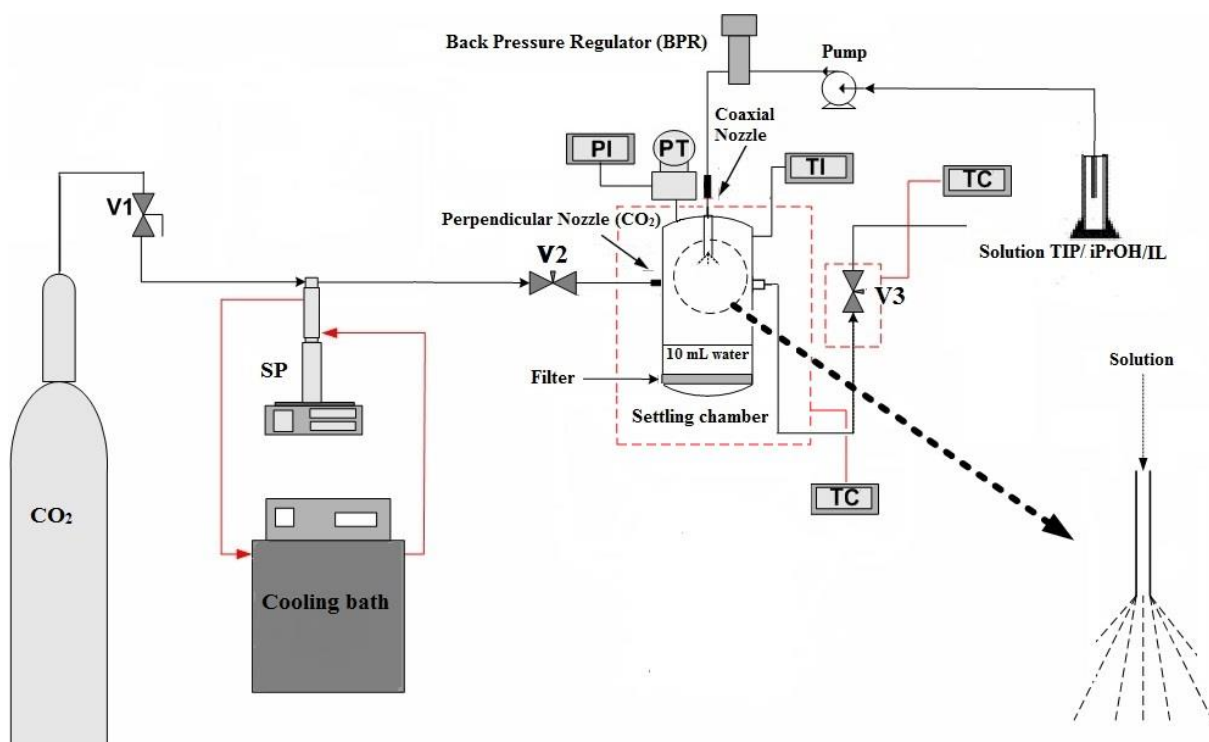


Figura 1: Esquema do equipamento de dióxido de carbono supercrítico utilizado na produção de partículas de TiO₂ através de SAS [23].

O Tetra isopropóxido de titânio (TTIP) foi primeiramente misturado ao isopropanol (iPrOH) sob atmosfera inerte com razão molar TIP/ iPrOH 0,01 a 0,05. O LI [C8mim] [NTF2] foi adicionado na solução nas proporções molares TIP/LI de 1 a 5 % e, em seguida, agitada durante 10 min.

A solução foi injetada na câmara de precipitação de 500 ml, contendo 10 ml de água MilliQ, através de uma bomba de deslocamento positivo (PUMP) HPLC Digital Serie III (Marca SSI) com uma vazão de 2 ml/min através do tubo de aço inoxidável a pressão foi controlada por uma válvula reguladora de pressão (BPR) a 138 bar. A pressão e temperatura de trabalho são, respectivamente, 80 bar e 40°C. A temperatura na câmara de precipitação e válvula de agulha V3 (saída do gás) foi mantida através de uma fita de aquecimento (FISATOM, Modelo 5, 200 W de potência) acoplada a um controlador de temperatura CT – (NOVUS, modelo N1200).

Quando aberta, a válvula de agulha (V1) (SWAGELOK) permite o fluxo de antisolvente (CO₂) para bomba de alta pressão do tipo seringa (BS1) (ISCO, Modelo 500D) que possui cilindro interno com capacidade de 506 mL. Em seguida, aberta a válvula de agulha (V2) o CO₂ passa da bomba com pressão de 150 bar para a câmara de precipitação. O CO₂ foi introduzido para a câmara de precipitação com vazão de 20 ml/min, mantendo-se a pressão do sistema a 80 bar. O gás sai do cilindro da bomba de seringa que tem a temperatura controlada através de um banho Ultratermostático de Recirculação (JULABO, modelo F32). A pressão na câmara, foi monitorada utilizando (PT) – Transdutor de Pressão (HUBA CONTROL, modelo 691).

Após finalizar o processo de precipitação do TiO₂ a válvula de agulha V3 que contém a fita de aquecimento mantida a 40° C para evitar o congelamento da válvula, foi aberta gradativamente para saída do gás. Foi realizada a secagem do TiO₂ por expansão utilizando o CO₂ supercrítico realizado na câmara a 40°C sob um de fluxo CO₂ de 20 ml/min e a pressão de 80 bar durante aproximadamente 30 minutos. Na sequência a câmara foi lentamente despressurizada e as partículas foram retiradas da câmara filtradas e secas a 60°C e logo em seguida calcinadas a 450°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 3 °C/ min e fluxo de ar.

2.3 Caracterizações

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro PANalytical Empyrean, operando com radiação de CuKα ($\lambda = 0,15406$ nm), com passo de 0,02° e uma velocidade de 0,5°/min, no intervalo de 2 θ de 20° à 80°.

As análises termogravimétricas dos catalisadores foram realizadas utilizando o equipamento da Shimadzu Simultaneous DTA-TG Apparatus. Aproximadamente 10 mg de cada amostra foi analisada a partir da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, com fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹ utilizando cadinhos de platina.

Medidas de fisissorção de N₂ a 77 K foram utilizadas para a determinação das características texturais dos catalisadores, onde a área superficial específica foi obtida a partir de isotermas de adsorção- dessorção pelo método BET and Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method. A análise de adsorção física de nitrogênio puro foi realizada em equipamento da marca Quantachrome Nova 1200 Multistation Instruments, modelo Autosorb 3B. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo durante 2 h a 100 °C.

As medidas de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico por varredura (JSM-6510LV), equipado com sistema de microanálise por EDS. Nenhum tipo de pré-tratamento ou recobrimento com ouro foi necessário.

3. Resultados e discussão

3.1 Análises por difração de Raios X (DRX)

As Fig. 2.a e 2. b mostram padrões de XRD das amostras sintetizadas via scCO₂ com e sem líquido iônico em diferentes proporções de precursor e álcool e líquido iônico precursor, antes e depois da calcinação a 450°C. Verificou-se que a presença majoritária da fase TiO₂ anatase (JCPDS 73-1764) com a de uma pequena quantidade da fase brookite (pico em 2θ= 30,80°). Após a calcinação há um claro aumento da cristalinidade das partículas.

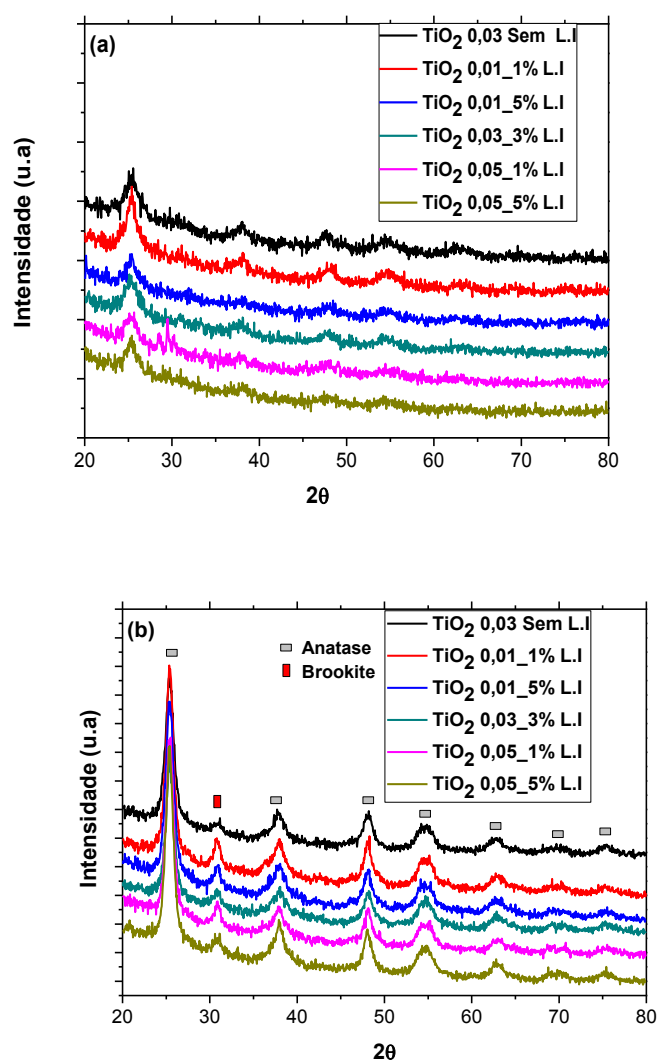


Figura 2: Padrões de DRX das amostras de TiO_2 antes (a) e após calcinação a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (b). Amostras de TiO_2 sintetizados sem e com líquido iônico em diferentes proporções de (TTIP / iPrOH) e (LI/TTIP).

As partículas de TiO_2 preparadas com IL após a calcinação (Fig 2-b) apresentaram picos da fase brookite mais intensos. Além disso, nota-se que as amostras sintetizadas via scCO_2 apresentaram a fase anatase, mesmo sem tratamento térmico (Fig. 2-a). Os resultados de DRX confirmam assim a formação de partículas de TiO_2 anatase e brookite pelo método de síntese scCO_2 com e sem líquido iônico, resultado semelhante no estudo de Paszkiewicz *et al.* [24] e Liu *et al.* [25] que sintetizaram TiO_2 usando líquido iônico pelo método hidrotérmico.

3.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

Nas Figs.3a e 3b podem ser observados os termogramas TG e DTA das partículas de TiO_2 sintetizado via scCO_2 em diferentes razões molares de (TTIP/iPrOH) e (LI/TTIP). Os termogramas de TG no intervalo de 25 a 1000 °C exibem processo de decomposição térmica das nanopartículas de TiO_2 com e sem líquido iônico em várias etapas. Nas partículas de TiO_2 sintetizado sem a presença de LI e com proporção molar (TTIP/iPrOH) de 0,03, a perda da massa total foi de aproximadamente 17%, sendo que 10% desta perda de massa foram na temperatura de 25-120 °C, o que indica a evaporação da água fisicamente absorvida e resíduos do solvente orgânico que permaneceu no TiO_2 . No intervalo de 121 a 300 °C ocorreu perda de massa de aproximadamente 5% que está atribuída à evaporação da água adsorvida quimicamente resultante da condensação TiOH e decomposição térmica de resíduos TIP não hidrolisado [18] e [26]. No terceiro intervalo de 301 a 500 °C houve 3% de perda de massa relacionado à decomposição térmica de resíduos orgânicos firmemente ligados a estrutura do TiO_2 permanecendo inalterado até 1000°C e a massa residual de 83% foi atribuída ao TiO_2 [18].

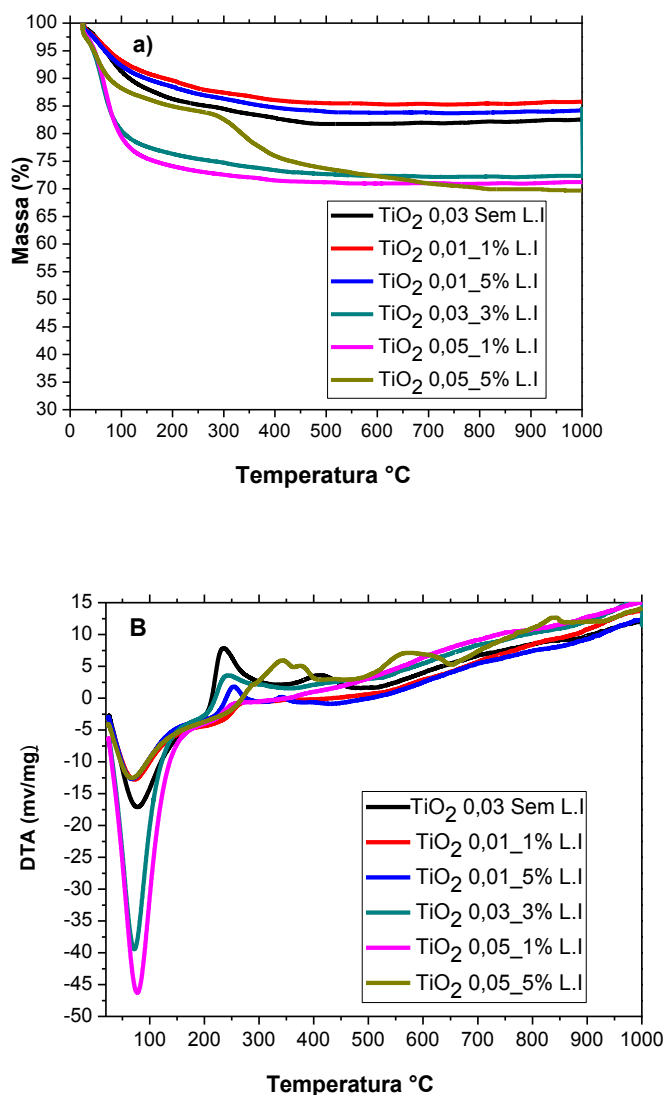


Figura 3: Termogramas (a) e DTA (b) das amostras sintetizadas em diferentes proporções de (TTIP/iPrOH), (LI/TIP) antes de calcinar.

Na amostra de TiO_2 com a mesma proporção de (TTIP/iPrOH) e na presença de 3mol % de LI a perda de massa total foi de 28% e também ocorreu em três estágios: o primeiro de 25 a 120 $^{\circ}\text{C}$ o qual foi perdido 21% de peso referente a evaporação de umidade e isopropanol fisicamente absorvida e 5% de perda de massa ocorre entre a temperatura de 121 a 400 $^{\circ}\text{C}$ correspondente à existência de espécies orgânicas incluindo o líquido iônico, e 2% de 401 a 1000 $^{\circ}\text{C}$, 72% de TiO_2 residual [27]. A perda de peso total em toda a faixa de temperatura foi 15% para a amostra (TLI_0,01_1%); 16% para (TLI_0,01_5%), 29% para (TLI_0,05_1%) e 32% para (TLI_0,05_5%). Para as amostras com maior proporção de (TTIP/iPrOH) ocorreram as maiores perdas de massa. Os gráficos DTA da

amostra sintetizada sem líquido iônico (Fig.3b), mostrou três transições. O pico endotérmico a 78°C refere-se a perda de isopropanol e água devido ao calor absorvido para a vaporização. Existe um pico exotérmico 235 °C que está relacionado a decomposição térmica de resíduos TTIP não hidrolisado e a evaporação de água quimicamente adsorvida. O pico exotérmico a 412 °C corresponde à transição de fase amorfa a fase cristalina do TiO₂ o que não ocorreu com as amostras que contém líquido iônico. Nas amostras com maior proporção de líquido iônico (TLI_0,01_5%) e (TLI_0,05_5%) existe um pico exotérmico em 341°C resultante da cristalização da fase anatase/brookite como também pode ser atribuído à liberação de energia que ocorre numa reação de combustão tais como a combustão de matéria orgânica [28] e [29].

3.3 Medidas de Área de Superfície Específica e isotermas de adsorção (BET)

As isotermas de N₂ e distribuição de tamanho de poro (inserido) obtidas para as amostras sintetizadas sem e com líquido iônico podem ser visualizadas na Fig. 4 a-f. De acordo com a classificação da IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), todas as amostras apresentam isotermas que podem ser identificadas como do tipo IV, que é uma característica de materiais mesoporosos [30]. As distribuições de tamanho de poro são calculadas usando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). A distribuição do tamanho de poro para a amostra de TiO₂ (T_0,03 sem líquido iônico) tem um diâmetro médio de poro de 2,80 nm e de 3,21 nm para a amostra de TiO₂ (0,03) com 3% de líquido iônico (TLI_0,03_3%). Pode-se visualizar na Tabela 3 que as distribuições de tamanho de poro das amostras são semelhantes e são relativamente estreitas que indica uma boa homogeneidade dos poros que é uma característica base para a alta estabilidade mecânica dos materiais para aplicação em fotocatalise [11] e [31]. Portanto, pode-se notar que a adição de líquido iônico aumenta o tamanho do poro das amostras [27].

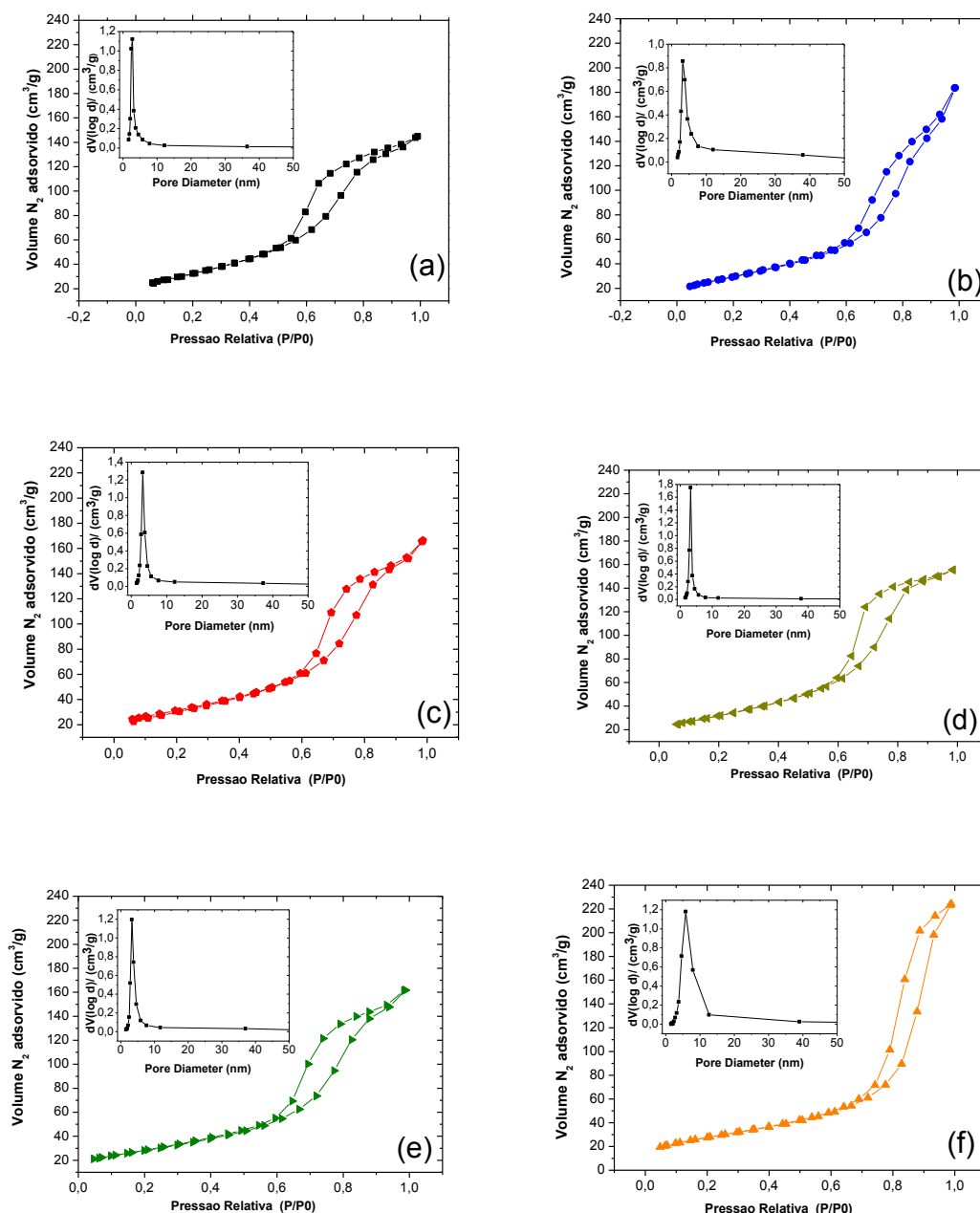


Figura 4: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e gráfico de distribuição de tamanho de poro (BJH) (inserido) das partículas calcinadas a 450°C das amostras sintetizadas em diferentes proporções de (TTIP/iPrOH) e concentrações de líquido iônico via scCO₂: (a) TiO₂_0,03 Sem LI, (b) TLI_0,01_1%, (b) TLI_0,01_5%, (c) TLI_0,01_5%, (d) TLI_0,03_3%, (e) TLI_0,05_1% e (f) TLI_0,05_5%.

A área de superfície BET das nanopartículas de TiO₂ preparadas sem líquido iônico diminuiu, de 248 para 118 m²/g, representando uma redução de 53%, mediante o tratamento térmico a 450°C. Em contrapartida, as amostras de TiO₂ preparadas com LI

possuem maior estabilidade térmica, chegando a redução de apenas 26% da área superficial mantendo sua estrutura altamente porosa a essa temperatura de calcinação [11]. Na Tabela 1 pode ser visualizado a variação da área superficial (S_{BET}), que apresentou um comportamento de diminuição da área superficial à medida que aumenta a quantidade de líquido iônico. Conforme os trabalhos de Sang Yoo *et al* [11] e Shuanfeng Hu *et al* [32], que realizaram o preparo de TiO_2 na presença de líquido iônico pelo método sol-gel em condições normais de temperatura e pressão.

Tabela 1: Área superficial específica, volume de poro e distribuição de tamanho de poro das partículas de TiO_2 sintetizadas em $scCO_2$.

Nome da amostra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) sem calcinar	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) calcinado ^a	Volume de poro (cm^3/g) ^b	Volume de poro (cm^3/g) ^c	Tamanho de poro médio (nm)
T_0,03 Sem LI	248	118(53%)	0,225	0,224	2,80
TLI_0,01_1%	214	107(50%)	0,278	0,284	3,28
TLI_0,01_5%	220	113(49%)	0,257	0,257	3,28
TLI_0,03_3%	172	116(32%)	0,208	0,240	3,21
TLI_0,05_1%	171	101(41%)	0,204	0,250	3,30
TLI_0,05_5%	136	100(26%)	0,173	0,346	5,80

a) Valores entre parêntesis mostram a diminuição percentual da área da superfície após a calcinação

b) Volume de poro total precipitado

c) Volume de poro total calcinado

O volume total de poros das partículas de T_0,03 sem LI foi de $0,225 cm^3/g$ antes da calcinação e $0,224 cm^3/g$ após a calcinação em uma temperatura de $450^\circ C$, já para as amostras preparadas com líquido iônico (TLI_0,03_3%) teve como volume total de poros de $0,208 cm^3/g$ antes do tratamento térmico e de $0,240 cm^3/g$ após o tratamento térmico de $450^\circ C$. Portanto, ocorreu uma leve diminuição no volume total dos poros quando comparado com a amostra sem líquido iônico. Estes resultados estão de acordo com os observados por Sang Yoo *et al.*, [11]. Por outro lado, as amostras preparadas na presença de líquido iônico apresentaram um leve aumento no volume total de poros, o que pode estar relacionado com a presença do líquido iônico em condições de CO_2 supercrítico.

Comportamento contrário aos encontrados nos trabalhos de Sang Yoo *et al.*, [11] que prepararam TiO_2 na presença de LI através do método sol-gel, e Sui *et al.*, [33] preparam partículas de TiO_2 via CO_2 supercrítico.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas pelo método de precipitação em scCO_2 em diferentes proporções precursor/álcool (0,01; 0,03; 0,05) e diferentes proporções de líquido iônico/precursor (1; 3 e 5%) podem ser visualizado na Fig. 5 a-d. A fim de comparar com as amostras que contém líquido iônico, foi incluída a imagem SEM de T_0,03 Sem LI (Fig. 5a). Como podem ser observados nas Fig. 5 a-d todas as partículas têm a morfologia esférica e distribuição de tamanho heterogênea.

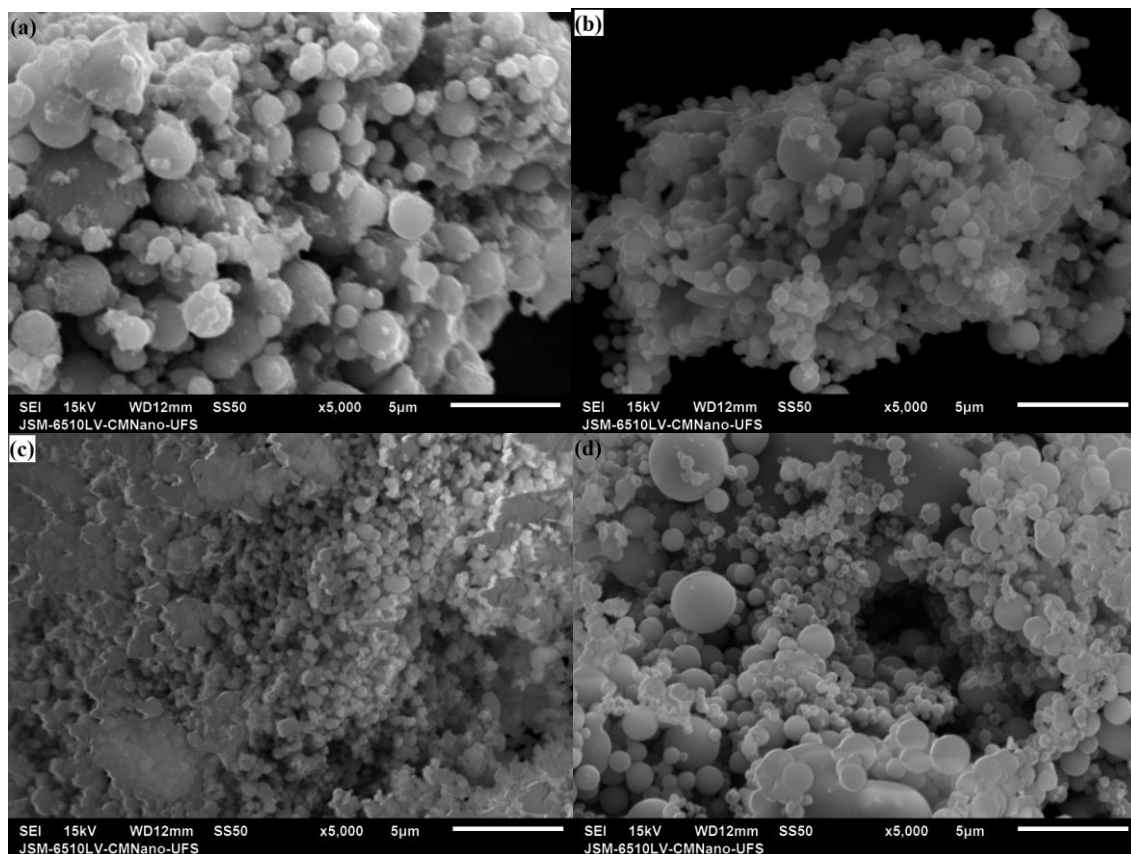
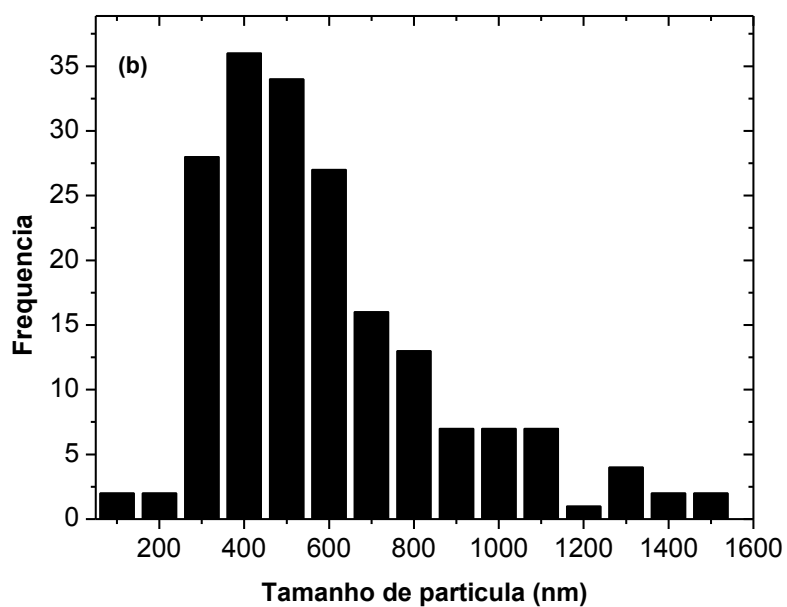
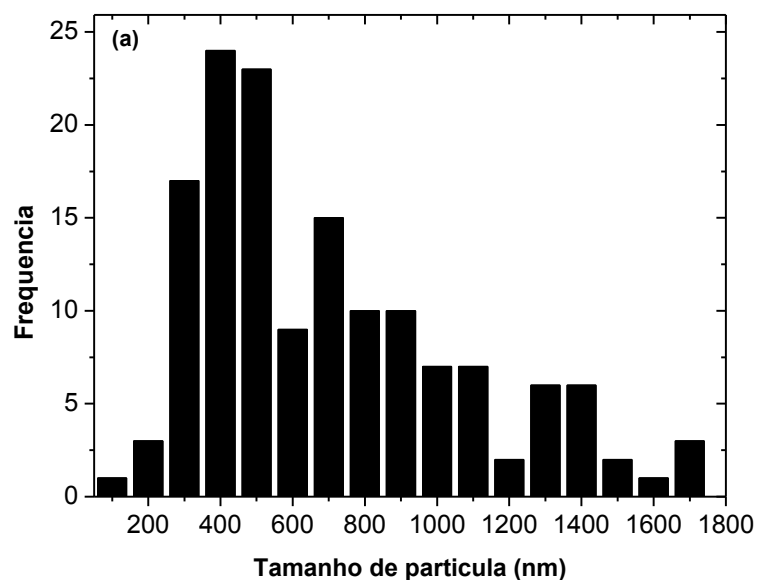


Figura 5: Imagens de MEV das partículas sintetizadas via scCO_2 em diferentes proporções de (TTIP/iPrOH) e (LI/TIP): (a) TiO_2 _0,03 sem LI, (b) TLI_0,03_3%, (c) TLI_0,01_1% e (d) TLI_0,05_1%.

Na Fig. 5a e b partículas de TiO_2 sintetizada com e sem líquido iônico respectivamente, pode-se observar que as partículas sem LI apresentaram diâmetro médio de partículas de 900 ± 600 nm contabilizadas através do programa sizemeter, enquanto

que as amostras com LI apresentaram diâmetro médio de partículas de 700 ± 350 nm o tamanho das partículas apresenta diminuição quando sintetizadas com a presença do LI. Podem ser observados nas Figs. 6 a-d a distribuição de tamanho de partículas das amostras.



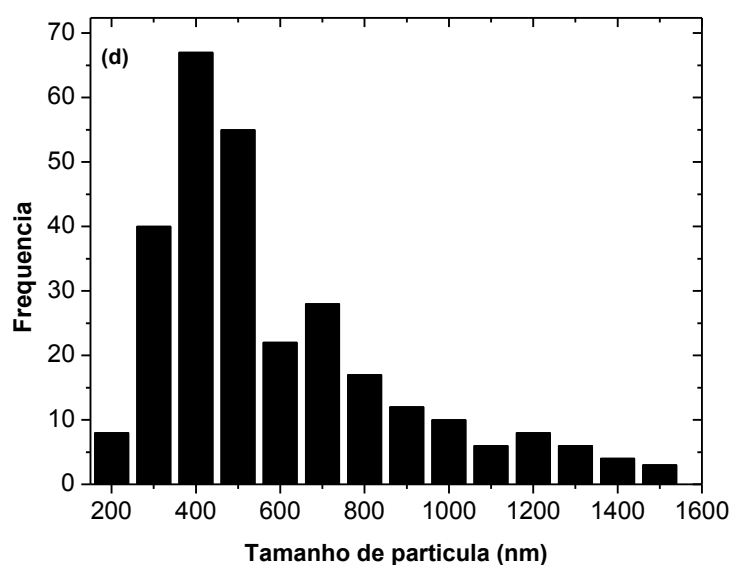
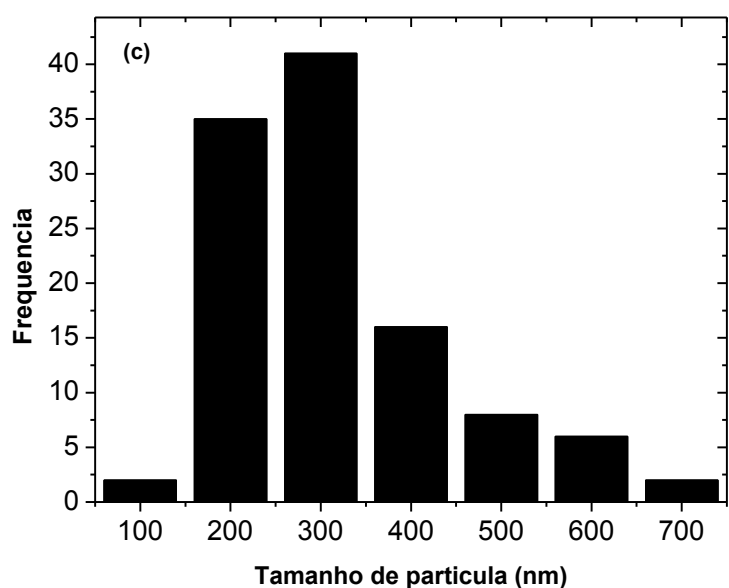


Figura 6: Distribuição de tamanho de partículas sintetizadas via scCO_2 em diferentes proporções de (TTIP/iPrOH) e (LI/TIP): (a) TiO_2 _0,03 sem LI, (b) TLI_0,03_3%, (c) TLI_0,01_1% e (d) TLI_0,05_1%.

Além disso, TiO_2 com LI têm mais partículas com formas regulares e superfície com menor rugosidade, isso pode indicar a capacidade do líquido iônico para trabalhar como agente estruturante [24]. Pode-se notar ainda que quando aumenta a proporção TTIP/iPrOH, as partículas tendem a aumentar seu tamanho médio. Nas Fig.5b-d as amostras TLI_0,03_3% apresentaram tamanho médio de partículas de 700 ± 350 nm, já as amostras com menor proporção de TTIP/iPrOH (Fig.5 c TLI_0,01_1%) apresentaram

tamanho médio de partícula de 360 ± 130 nm, e a amostra com maior proporção de TTIP/iPOH (Fig. 5 d TLI_0,05_1%) apresentaram tamanho médio de partícula de 700 ± 400 nm. E os resultados apresentados anteriormente está de acordo com o trabalho de Paszkiewicz *et al.* [24] que realizou a síntese de partículas de TiO_2 pelo método solvotérmico na presença de líquido iônico.

4. Conclusões

Este estudo descreve uma nova via de síntese de partículas de TiO_2 através do emprego de precipitação scCO_2 utilizando líquido iônico $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$. A influência da variação da razão molar do TTIP/iPOH (0,01; 0,03 e 0,05) e proporção molar de LI/TTIP (1%; 3% e 5%). Os resultados de DRX apresentaram partículas na fase anatase e brookite após tratamento térmico de 450°C por 2 horas.

A análise térmica das amostras com maior proporção de TTIP/iPOH e LI/TTIP apresentaram maior perda de massa de aproximadamente 30%.

As partículas sintetizadas apresentaram elevados valores de área superficial BET e ficou constatado que ao aumentar a proporção molar de líquido iônico a área superficial do TiO_2 diminui, porém nas amostras sintetizadas com a presença de líquido iônico a diminuição da área superficial foi de apenas 26% enquanto que as amostras sem líquido iônico houve uma diminuição maior que 50% após a calcinação à 450°C . A partir destes resultados concluímos que ocorreu uma estabilidade térmica relacionada à área superficial.

O mesmo ocorre para os valores de volume de poros, para as amostras sem LI apresentaram valores de $0,225 \text{ cm}^3/\text{g}$ antes da calcinação e $0,224 \text{ cm}^3/\text{g}$ após a calcinação já para as amostras com LI apresentaram volume de poros de $0,208 \text{ cm}^3/\text{g}$ antes da calcinação e de $0,240 \text{ cm}^3/\text{g}$ após a calcinação comprovando um leve aumento do volume de poro após a calcinação. As distribuições de tamanho de poro (BJH) aumentaram à medida que aumentou a quantidade de LI, passou de 2,80 nm sem LI para 3,21 nm com LI.

Através das imagens foi identificada também a formação de partículas esféricas e quando sintetizadas na presença de LI apresentou formas regulares e superfície mais homogênea, assim como o aumento do tamanho médio de partículas a medida que aumenta a proporção de TTIP/iPOH.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Apoio à Pesquisa e Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe-FAPITEC pelas bolsas de estudo e apoio financeiro para este trabalho.

Referências

- [1] YANG, S.; ISHIKAWA, Y.; ITOH, H.; FENG, Q. Fabrication and characterization of core/shell structured TiO₂/polyaniline nanocomposite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 356, p. 734–740, 2011.
- [2] DEBONO, O.; THÉVENET, F.; GRAVEJAT, P.; HÉQUET, V.; RAILLARD, C.; COQ, L.L.; LOCOGE, N. Gas phase photocatalytic oxidation of decane at ppb levels: Removal kinetics, reaction intermediates and carbon mass balance, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 258, p. 17–29, 2013.
- [3] CHOI, J.; LEE, H.; CHOIC, Y.; KIM, D. S.; LEE, S.; LEE, S.; CHOIC, W.; LEE, J. Heterogeneous photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Effects of wastewater effluent matrix and catalyst modifications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, p. 8–16, 2014.
- [4] BIANCHI, C.L.; GATTO, S.; PIROLA, C.; NALDONI, A.; DI MICHELE, A.; CERRATO, G.; CROCELLÀ, V.; CAPUCCI, V. Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, p. 123–130, 2014.
- [5] SHEN, W.; ZHANG, C.; LI, Q.; ZHANG, W.; CAO, L.; YE, J. Preparation of titanium dioxide nanoparticle modified photocatalytic self-cleaning concrete, *Journal of Cleaner Production*, 87, p. 762–765, 2015.
- [6] LANESE, V.; SPASIANO, D.; MAROTTA, R.; DI SOMMA, I.; LISI, L.; CIMINO, S.; ANDREOZZI, R. Hydrogen production by photoreforming of formic acid in aqueous copper/TiO₂ suspensions under UV-simulated solar radiation at room temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, p. 9644–9654, 2013.

- [7] WU, D; CAO, K; WANG, H; WANG, F; GAO, Z; XU, F; GUO, Y; JIANG, K. Tunable synthesis of single-crystalline-like TiO₂ mesocrystals and their application as effective scattering layer in dye-sensitized solar cells, *Journal of Colloid and Interface Science*, 456, p. 125–131, 2015.
- [8] SALUNKHE, D.B.; DUBAL, D. P.; SALI, J.V.; SANKAPAL, B. R. Room temperature linker free growth of CdSe quantum dots on mesoporous TiO₂: solar cell application, *Ceramics International*, 41, p. 3940–3946, 2015.
- [9] FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, p. 37, 1972.
- [10] ALBERICI, R.M.; JARDIM, W.F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 14, p. 5548, 1997.
- [11] YOO, K. S.; LEE, T. G.; KIM, J. Preparation and characterization of mesoporous TiO₂ particles by modified sol–gel method using ionic liquids, *Microporous and Mesoporous Materials*, 84, p. 211–217, 2005.
- [12] AGARTAN, L.; KAPUSUZ, D.; PARK, J.; OZTURK, A. Effect of initial water content and calcination temperature on photocatalytic properties of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol–gel process, *Ceramics International*, 41, p. 12788–12797, 2015.
- [13] CHOI, D-Y; PARK, J-Y; LEE, J-W. Adsorption and photocatalysis of spherical TiO₂ particles prepared by hydrothermal reaction, *Materials Letters*, 89, p. 212–215, 2012.
- [14] DONG, R.; LIU, S.; LI, Z.; CHEN, Z.; ZHANG, H. TiO₂ microspheres with variable morphology, size and density synthesized by a facile emulsion-mediated hydrothermal process, *Materials Letters*, 123, p. 135–137, 2014.
- [15] GHOWS, N.; ENTEZARI, M. H. Ultrasound with low intensity assisted the synthesis of nanocrystalline TiO₂ without calcination, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, p. 878–883, 2010.
- [16] CUI, L.; HUI, K.N.; HUI, K.S.; LEE, S.K.; ZHOU, W.; WAN, Z.P.; HA THUC, C-N. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes, *Materials Letters*, 75, p. 175–178, 2012.

- [17] BAHRAMI, M.; RANJBARIAN, S. Production of micro- and nano-composite particles by supercritical carbon dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, 40, p. 263–283, 2007.
- [18] DA SILVA, E. P.; GUILHERME, M. R.; TENÓRIO-NETO, E. T.; RUBIRA, A. F.; KUNITA, M. H.; CARDOZO-FILHO, L.; ALONSO, C. G. scCO₂-based synthesis of semi-crystalline TiO₂ nanoparticles: A rapid and direct strategy, *Materials Letters*, 136, p. 133–137, 2014.
- [19] ALONSO, E.; MONTEQUI, I.; LUCAS, S.; COCERO, M.J. Synthesis of titanium oxide particles in supercritical CO₂: Effect of operational variables in the characteristics of the final product, *The Journal of Supercritical Fluids*, 39, p. 453–461, 2007.
- [20] CHOI, E. H.; HONG, S.I.; MOON, D.J. Preparation of Thermally Stable Mesostructured Nano-sized TiO₂ Particles by Modified Sol–Gel Method Using Ionic Liquid, *Catalysis Letters*, 123, p. 84-89, 2008.
- [21] ZHANG, X.; ZHANG, L.; LI, Y.; DI, L. Atmospheric-pressure cold plasma for fabrication of anatase–rutile mixed TiO₂ with the assistance of ionic liquid, Part 1. *Catalysis Today*, 256, p. 215-220, 2015.
- [22] SHAHI, S. K.; KAUR, N.; KAUR, A.; SINGH, V. Green synthesis of photoactive nanocrystalline anatase TiO₂ in recyclable and recoverable acidic ionic liquid [Bmim] HSO₄, *Journal of Materials Science*, 50, p. 2443-2450, 2015.
- [23] FRANCESCHI, E.; KUNITA, M. H.; TRES, M. V.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; FERREIRA, S. R.S.; OLIVEIRA, J. V. Phase behavior and process parameters effects on the characteristics of precipitated theophylline using carbon dioxide as antisolvent, *The Journal of Supercritical Fluids*, 44, p. 8–20, 2008.
- [24] PASZKIEWICZ, M.; ŁUCZAK, J.; LISOWSKI, W.; PATYKA, P.; ZALESKA-MEDYNSKA, A. The ILs-assisted solvothermal synthesis of TiO₂ spheres: The effect of ionic liquids on morphology and photoactivity of TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, p. 223–237, 2016.

- [25] LIU, H.; LIANG, Y.; HU, H.; WANG, M. Hydrothermal synthesis of mesostructured nanocrystalline TiO₂ in an ionic liquid–water mixture and its photocatalytic performance, *Solid State Sciences*, 11, p. 1655–1660, 2009.
- [26] VERMA, Y. L.; SINGH, M. P.; SINGH, R. K. Ionic liquid assisted synthesis of nano-porous TiO₂ and studies on confined ionic liquid, *Materials Letters*, 86, p. 73–76, 2012.
- [27] ZHANG, B.; XUE, Z.; XUE, Y.; HUANG, Z.; LI, Z.; HAO, J. Ionic liquid-assisted synthesis of morphology controlled TiO₂ particles with efficient photocatalytic activity, *RSC Advances*, 5, p. 81108–81114, 2015.
- [28] BU, X.; ZHANG, G.; ZHANG, C. Effect of nitrogen doping on anatase–rutile phase transformation of TiO₂, *Applied Surface Science*, 258, p. 7997–8001, 2012.
- [29] LEYVA-PORRAS, C.; TOXQUI-TERAN, A.; VEGA-BECERRA, O.; MIKI-YOSHIDA, M.; ROJAS-VILLALOBOS, M.; GARCÍA-GUADERRAMA, M.; AGUILAR-MARTÍNEZ, J.A. Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanoparticles by an acid assisted sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds*, 647, p. 627–636, 2015.
- [30] SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas-solid systems, *Pure and Applied Chemistry*, 57, p. 603–619, 1985.
- [31] MIAO, S.; MIAO, Z.; LIU, Z.; HAN, B.; ZHANG, H.; ZHANG, J. Synthesis of mesoporous TiO₂ films in ionic liquid dissolving cellulose, *Microporous and Mesoporous Materials*, 95, p. 26–30, 2006.
- [32] HU, S.; WANG, H.; CAO, J.; LIU, J.; FANG, B.; ZHENG, M.; JI, G.; ZHANG, F.; YANG, Z. Synthesis of mesostructure anatase TiO₂ particles in room-temperature ionic liquids, *Materials Letters*, 62, p. 2954–2956, 2008.
- [33] SUI, R.; RIZKALLA, A.; CHARPENTIER, P. A. Experimental study on the morphology and porosity of TiO₂ aerogels synthesized in supercritical carbon dioxide, *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, p. 688–695, 2011.

8 - CONCLUSÕES

Ao final desta tese de doutorado que os estudos foram divididos em duas etapas: a primeira teve como foco a síntese de TiO_2 utilizando CO_2 supercrítico na presença de líquido iônico e a segunda fotodegradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa usando compósitos de PAni/ TiO_2 foi possível concluir que:

A síntese de partículas TiO_2 em CO_2 supercrítico consistiu na investigação da variação da razão molar de isopropóxido de titânio e isopropanol (0,01, 0,03 e 0,05) e razão molar de isopropóxido de titânio e líquido iônico de (1, 3 e 5%). Os materiais apresentaram partículas na fase anatase e brookite com e sem líquido iônico. As partículas sintetizadas apresentaram elevados valores de área superficial BET e ficou constatado que ao aumentar a proporção molar de líquido iônico a área superficial do TiO_2 diminui, porém nas amostras sintetizadas com a presença de líquido iônico a diminuição da área superficial enquanto que as amostras sem líquido iônico houve uma diminuição maior após a calcinação à 450 °C. A partir destes resultados concluímos que ocorreu uma estabilidade térmica área superficial o mesmo comportamento ocorre para os valores de volume de poros.

Através das imagens microscópicas foi possível concluir que ocorreu a formação de partículas esféricas e quando sintetizadas na presença de LI apresentou formas regulares e superfície mais homogênea, assim como o aumento do tamanho médio de partículas a medida que aumenta a proporção da razão molar entre isopropóxido de titânio com isopropanol.

Na segunda parte da tese foram preparados nanocompósitos de PAni/ TiO_2 com ácido clorídrico e ácido acético através do método polimerização *in situ* e suportados em rede de nylon com sucesso e foi construído um sistema de reação em fase gasosa. Os nanocompósitos foram testados na reação de fotocatalise em fase gasosa para degradação de acetona usando luz UV e luz visível. Foi possível concluir que sob irradiação de luz visível, as eficiências de decomposição fotocatalítica dos nanocompósitos PAni/ TiO_2 HCl foi maior, pois a energia de excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução foi menor (*band gap*) confirmando o resultado apresentado nas análises DRS além de apresentar maior quantidade de TiO_2 confirmados pela análise EDX.

8.1. Sugestões para trabalhos futuros

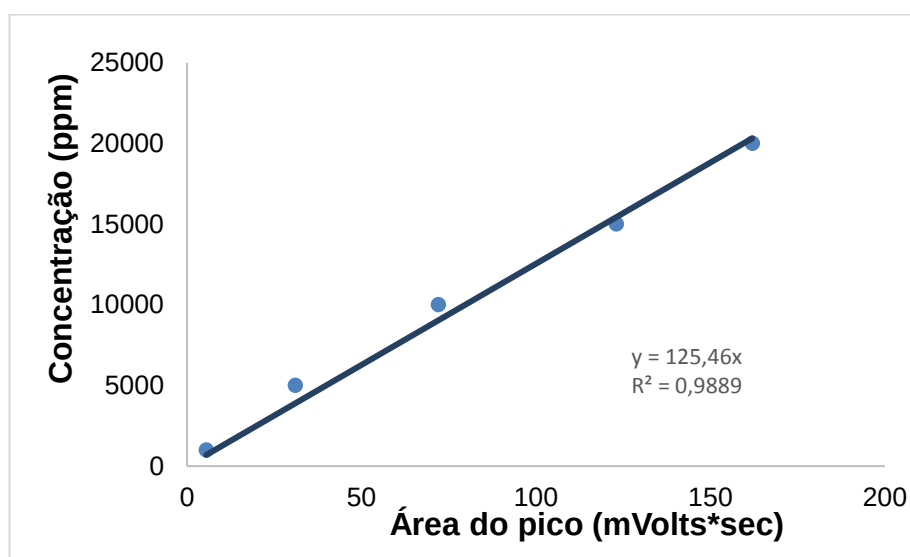
- ✓ Estudar a reação de fotocatalise em fase gasosa com Formaldeído, Benzeno e Tolueno.
- ✓ Realizar a reação de fotocatalise na presença de umidade.
- ✓ Adicionar controladores de vazão de gases.
- ✓ Realizar reações com menores concentrações iniciais de composto orgânico.
- ✓ Para o preparo de TiO_2 supercrítico, realizar preparos com maior quantidade de líquido iônico.
- ✓ Realizar preparo com diferentes líquidos iônicos.
- ✓ Realizar reação de fotocatalise para o catalizador sintetizado em meio supercrítico de CO_2 .
- ✓ Fazer planejamento experimental com diferentes temperaturas e pressão.

9. Anexos

9.1: Curvas de Calibração para Quantificação

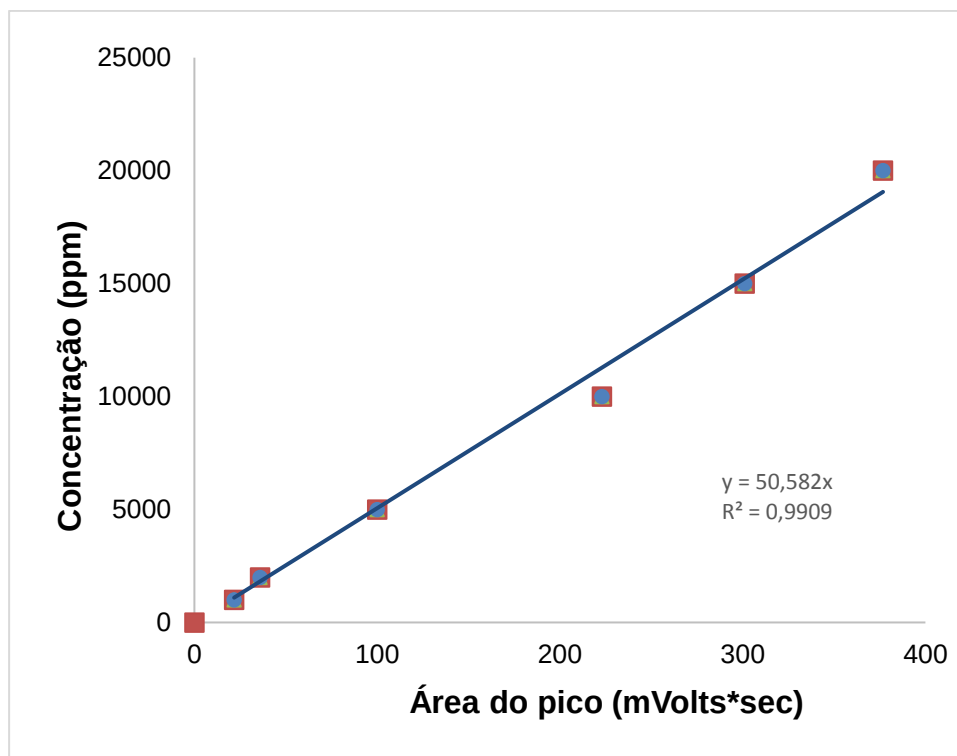
Curva de calibração para quantificação da acetona após a reação de fotocatalise em fase gasosa.

Figura A.1 – Curvas de Calibração para quantificação de Acetona.



Curva de calibração para quantificação do hexano após a reação de fotocatalise em fase gasosa.

Figura A.2 – Curvas de Calibração para quantificação do hexano.



10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADJIMI, S; SERGENT, N; ROUX, J.-C; DELPECHA, PERA-TITUS, F. M; CHHOR, K; KANAEV, A; THIVEL, P.-X. Photocatalytic paper based on sol–gel titania nanoparticles immobilized on porous silica for VOC abatement, *Applied Catalysis B: Environmental*, 154–155, p. 123–133, 2014.
- AL-MAZROAI, L. S; BOWKER, M; DAVIES, P; DICKINSON, A; GREAVES, J; JAMES, D; MILLARD L. The photocatalytic reforming of methanol, *Catalysis Today*, 122, p. 46–50, 2007.
- ALBERICI, R. M; JARDIM W.F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 14, p.55-68, 1997.
- ALBERICI, R.M. Destruição de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química, Campinas, São Paulo, 1996.
- ALBUQUERQUE, E. L. Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2007.
- ALEXANDRINO, E. M. Compósitos Poliméricos de Poli (Éter Imida)/Polianilina: Preparação e caracterização. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, UNICAMP- Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2012.
- ALONSO, E; MONTEQUI, I; LUCAS, S; COCERO, M.J. Synthesis of titanium oxide particles in supercritical CO₂: Effect of operational variables in the characteristics of the final product. *Journal of Supercritical Fluids*, 39, 453–461, 2007.
- ALVES, C; PIO, C. Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera, *Química nova*, 29, p. 477–488, 2006.

- AMEEN, S.; AKHTAR, M.S.; HUSAIN, M. A review on synthesis processing, chemical and conduction properties of polyaniline and its nanocomposites, *Science of Advanced Materials*, 2, p. 441–462, 2010.
- AMEREH, E; AFSHAR, S. Photodegradation of acetophenone and toluene in water by nano-TiO₂ powder supported on NaX zeolite. *Materials Chemistry and Physics*, 120, p. 356–360, 2010.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53, p. 51–59, 1999.
- ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. L.; CAPPELLETTI, G.; NALDONI, A.; PIROLA, C. Photocatalytic Degradation of Toluene in the Gas Phase: Relationship between Surface Species and Catalyst Features, *Environmental Science Technology*, 42, p. 6671–6676, 2008.
- AREY, J.; WINTER, A. M; ATKINSON, R; ASCHMANN, S. M; LONG, W. D; MORRISON, C. L. The emission of (Z)-3-hexen-1-ol, (Z)-3-hexenylacetate and other oxygenated hydrocarbons from agricultural plant species, *Atmospheric Environment*, 25, p. 1063–1075, 1991.
- ARMAND, M; ENDRES, F; MACFARLANE, D. R; OHNO, H; SCROSATI, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Materials*, 8, 621 – 629, 2009.
- ASILTÜRK, M; SAYILKAN, F; ARPAÇ, E. Effect of Fe³⁺ ion doping to TiO₂ on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 203, p. 64–71, 2009.
- ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmospheric Environment*, 34, p.2063–2101, 2000.
- ATKINSON, R; AREY, J. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, *Atmospheric Environment*, 37, p. 197–219, 2003.
- ATKINSON, R., AREY, J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chemical Review*, 103, p. 4605 – 4638, 2003.

- BALAJI, S.; MURUGESAN, A. G. Assessment of volatile Organic Compound (VOC) Emissions From a Petrochemical Industry in Ranipet, South India, *Environmental Research And Development*, 4 , p. 939-946, 2010.
- BERENJIAN, A; CHAN, N; MALMIRI, H. J. Volatile organic compounds removal methods: A review, *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 8, p. 220–229, 2012.
- BERGLUND, B., BRUNEKREEF, B., KNOPPEL, H., LINDVALL, T., MARONI, M., MØLHAVE; SKOV, P. Effects of indoor air pollution on human health, *Indoor Air*, 2, p. 2–25, 1992.
- BHADRA, S; KHAHGIR; D. Degradation and stability of polyaniline on exposure to electron beam irradiation (structure eproperty relationship), *Polymer Degradation and Stability*, 92, p.1824-1832, 2007.
- BHADRA, S; KHAHGIR; D. Determination of crystal structure of polyaniline and substituted polyanilines through powder X-ray diffraction analysis, *Polymer Testing*, 27, p.851–857, 2008.
- BHADRA, S; KHAHGIR, D; SINGHA, N.K; LEE, J.H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Progress in Polymer Science*, 34, p. 783 – 810, 2009.
- BIANCHI, C.L GATTOA, S; PIROLA, C; NALDONI, A; DI MICHELE, A; CERRATO, G; CROCELLÀ, V; CAPUCCI, V. Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, p. 123–130, 2014.
- BIANCHI, C. L; PIROLA, C; SELLI, E; BIELLA, S. Photocatalytic NO_x abatement: The role of the material supporting the TiO₂ active layer, *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, p. 203–207, 2012.
- BIENKOWSKI, K; KULSZEWICZ-BAJER, I; GENOUD, F; ODDOU, J.L; PRON, A. Conjugated polymer doped with Lewis acids, *Synthetic Metals*, 135 - 136, p. 159–160, 2003.
- BILLIONNET, C; GAY, E; KIRCHNER, S; LEYNAERT, B; ANNESI-MAESANO, I. Quantitative assessments of indoor air pollution and respiratory health in a

- population-based sample of French dwellings, *Environmental Research*, 111, p.425–434, 2011.
- BOUZAHA, A; LAPLANCHE, A. Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: Comparative study of some TiO₂ supports, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 150, p. 207–212, 2002.
- BOUZAHA, A; VALLET, C; LAPLANCHE A. Photocatalytic degradation of some VOCs in the gas phase using an annular flow reactor Determination of the contribution of mass transfer and chemical reaction steps in the photodegradation process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 177, p. 212–217, 2006.
- BOUAZZA, N; LILLO-RÓDENAS, M.A; LINARES-SOLANO, A. Enhancement of the photocatalytic activity of pelletized TiO₂ for the oxidation of propene at low concentration, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, p. 284–293, 2008a.
- BOUAZZA, N; LILLO-RÓDENAS, M.A; LINARES-SOLANO, A. Photocatalytic activity of TiO₂-based materials for the oxidation of propene and benzene at low concentration in presence of humidity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, p. 691–698, 2008b
- BRANDÃO, F, D. Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Física, UFMG, Minas Gerais, Brasil, 2008.
- BROSILLON, S; DJELAL, H; MERIENNE, N; AMRANE, A. Innovative integrated process for the treatment of azo dyes: coupling of photocatalysis and biological treatment, *Desalination*, 22, p. 331–339, 2008.
- CALLISTER JÚNIOR, W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- CÁMARA, R.M; PORTELA, R. F; SÁNCHEZ, G-M. B. Photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by surfactant-mediated sol–gel methods over commercial polymer substrates, *Chemical Engineering Journal*, 283, p. 535–543, 2016.
- CAPE, J.N. Effects of airborne volatile organic compounds on plants, *Environmental Pollution*, 122, p. 145–157, 2003.

- CETESB. Emissões veiculares no estado de São Paulo. São Paulo, 2011.
- CHANDRASEKHAR, P. Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach, Kluwer Acad. Press, Boston, 1999.
- CHAPUIS, Y; KLVANA, D; GUY, C; KIRCHNEROVA, J. Photocatalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds Using Fluorescent Visible Light, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52, p.845–854, 2002.
- CHARY, N. S., FERNANDEZ-ALBA, A. R. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters, *Trends in Analytical Chemistry*, 32, p. 60 –75, 2012.
- CHEN, X; LI, H; WU, H; WU, Y; SHANG, Y; PAN, J; XIONG, X. Fabrication of TiO₂@PANI nanobelts with the enhanced absorption and photocatalytic performance under visible light, *Materials Letters*, 172, p 52–55, 2016.
- CHEN, J; DONG, P; DI, D; WANG, C; WANG, H; WANG, J; WU, X. Controllable fabrication of 2D colloidal-crystal films with polystyrene nanospheres of various diameters by spin-coating, *Applied Surface Science*, 270, p. 6–15, 2013.
- CHEN, L; ZHAI, Y; DING, H; ZHOU, G; ZHU, Y; HUI, D. Preparation, characterization and thermoelectricity of ATT/TiO₂/PANI nano-composites doped with different acids, *Composites Part B: Engineering*, 45, p.111–116, 2013.
- CHEREMISINOFF, N. P. Handbook of Air Pollution Prevention and Control. Butterworth-Heinemann. USA, 2002.
- CHOI, J; LEE, H; CHOIC, Y; KIM, D; S; LEE, S; LEE, S; CHOIC, W; LEE, J. Heterogeneous photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Effects of wastewater effluent matrix and catalyst modifications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, p. 8– 16, 2014.
- CHOI, E. H; HONG, SUK-IN; JU MOON, D. Preparation of Thermally Stable Mesostructured Nano-sized TiO₂ Particles by Modified Sol–Gel Method Using Ionic Liquid. *Catalysis Letters*, 123, 1, 84-89, 2008.
- CLAEYS, M; GRAHAM, B; VAS, G; WANG, W; VERMEYLEN, R; PASHYNSKA, V; CAFMEYER, J; GUYON, P; ANDREAE, M.O; ARTAXO, P; MAENHAUT, W. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science*, 303, p. 1173–1176, 2004.

- CORRO, G; PAL , U; TELLEZ, N. Biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using ZnO/SiO₂ photocatalyst for free fatty acids esterification, *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, p. 39–47, 2013.
- COZZOLI, P. D; BAGHBAZADEH, M; CARBONE, L; KAPPE, C. O. Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals, *Angewandte Chemie International*, 50, p. 11312 – 11359, 2011.
- CULLITY, B. D. Elements of X Elements of X-ray Diffraction, 2nd Ed., Addison-Wesley, Reading, MA 1978.
- DA SILVA, E. P; GUILHERME, M. R; TENÓRIO-NETO, E. T; RUBIRA, A.F; KUNITA, M. H; CARDOZO-FILHO, L; ALONSO, C. G. scCO₂-based synthesis of semi-crystalline TiO₂ nanoparticles: A rapid and direct strategy. *Materials Letters*, 136, 133–137, 2014.
- DAS, C. K; MANDAL, A. Microwave Absorbing Properties of DBSA-doped Polyaniline/BaTiO₃–Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanocomposites, *Journal of Materials Science Research*, 1, p. 45-56, 2012.
- DAVIS, M. L; CORNWELL, D. A. Introduction to Environmental Engineering, McGraw-Hill, USA, 1991.
- DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Microwave in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects, *Chemical Society Reviews*, 34, p. 164–168, 2005.
- DE LASA, H; SERRANO, B; SALAICES, M. Photocatalytic Reaction Engineering, Springer Science, New York, 2005.
- DE MARCO, I., REVERCHON, E. Influence of pressure, temperature and concentration on the mechanisms of particle precipitation in supercritical antisolvent micronization. *Journal of Supercritical Fluids*, 58, 295–302, 2011.
- DEBONO, O; THÉVENET ,F; GRAVEJAT, P; HÉQUET, V; RAILLARD, C; COQ, L. L; LOCOGE N. Gas phase photocatalytic oxidation of decane at ppb levels: Removal kinetics, reaction intermediates and carbon mass balance. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 258, p.17–29, 2013.

- DEIVANAYAKI, S; PONNUSWAMY, V; ASHOKAN, S; JAYAMURUGAN, P; MARIAPPAN R. Synthesis and characterization of TiO₂-doped Polyaniline nanocomposites by chemical oxidation method, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, p. 554–559, 2013.
- DENG, X. YUE, Y; GAO, Z. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO₂ photocatalysts by various preparations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, p.135–147, 2002.
- DESTAILLATS, H; MADDALENAA, R.L; SINGERA, B. C; HODGSONA, A. T; MCKONEA, T. E. Indoor pollutants emitted by office equipment: A review of reported data and information needs, *Atmospheric Environment*, 42, p.1371–1388, 2008.
- DEVI, L. G; KRISHNAMURTHY, G. TiO₂- and BaTiO₃-Assisted Photocatalytic Degradation of Selected Chloroorganic Compounds in Aqueous Medium: Correlation of Reactivity/Orientation Effects of Substituent Groups of the Pollutant Molecule on the Degradation Rate, *The Journal of Physical Chemistry A*, 115, p.460–469, 2011.
- DEY, A; DE, S; AMITABHA, DE; S.K. DE. Characterization and dielectric properties of polyaniline–TiO₂ nanocomposites, *Nanotechnology*, 15, p. 1277–1283, 2004.
- DIBBLE, L.A; RAUPP, G. B. Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide, *Catalysis Letters*, 4, p. 345–354, 1990.
- DIBBLE, L. A; RAUPP, G. B. Fluidized-Bed Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Contaminated Airstreams, *Environmental Science Technology*, 26, p. 492-495, 1992.
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide surface, *Science Reports*, 48, p.53–229, 2003.
- DU, J; ZHANG, J; HAN, B; LIU, Z; WAN, M. Polyaniline microtubes synthesized via supercritical CO₂ and aqueous interfacial polymerization, *Synthetic Metals*, 155 p.523–526, 2005.
- ECOQUEST- <http://www.ecoquest.com.br/blog/index.php/2013/11/26/grupo-ecoquest-destaque-revista-abrava/>.

- EINAGA, H; FUTAMURA, S; IBUSUKI, T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 38, p. 215–225, 2002.
- ELTBAAKH, Y. A; RUSLAN, M.H; ALGHOUL, M.A; OTHMAN, M.Y; SOPIAN, K; FADHEL, M.I. Measurement of total and spectral solar irradiance: Overview of existing research, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, p.1403–1426, 2011.
- ELSCHENER, A.; KIRCHMEYER, S.; LÖVENICH, W.; MERKER, U.; REUTER, K. PEDOT: Principles and applications of an intrinsically conducting polymer. Florida: CRC Press, 978-1-4200-6911-2, 2011.
- ESKIZEYBEK, V; SARI, F; GULCE, H; GULCE, A; AVCI, A. Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 119–120, p.197–206, 2012.
- FIELD, R. A.; GOLDSTONE, M. E.; LESTER, J. N.; PERRY, R. The sources and behavior of tropospheric anthropogenic volatile hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, 26A, p. 2983–2996, 1992.
- FINLAYSON-PITTS B.J e PITTS J.N.Jr. Atmospheric Chemistry of tropospheric ozone formation: scientific and regulatory implications, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 43, p. 1091 – 1099, 1993.
- FLECK E BENDA. US Patent No. 5,564,065, Carbon monoxide air-filter, 1996.
- Foz unioeste <http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap15.pdf>. Acessado em 15/11/2015.
- FREITAS, P. S. preparação de polianilina em escala piloto e seu processamento. Campinas: Tese de Doutorado - UNICAMP, 2000.
- FUJISHIMA, A; RAO, T. N; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, p. 1–21, 2000.
- FUENTES, J.D., LERDAU, M., ATKINSON, R., BALDOCCHI, D., BOTTENHEIM, J.W., CICCIOLO, P., LAMB, B., GERON, C., GU, L., GUENTHER, A., SHARKEY, T.D., STOCKWELL, W. Biogenic hydrocarbons in the atmospheric

- boundary layer: a review, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 81, p. 1537–1575, 2000.
- GAI, L; DU, G; ZUO, Z; WANG, Y; LIU, D; LIU, H. Controlled synthesis of hydrogen titanate-polyaniline composite nanowires and their resistance-temperature characteristics, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, p.7610–7615, 2009.
- GANESAN, R; GEDANKEN, A. Organic–inorganic hybrid materials based on polyaniline/TiO₂ nanocomposites for ascorbic acid fuel cell systems, *Nanotechnology*, 19, p.435709 (5pp), 2008.
- GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline- A historical Survey, *Synthetic Metals*, 36, p.139–182, 1990.
- GIZDAVIC-NIKOLAIDIS, M. R; JEVREMOVIC, MILUTIN; STANISAVLJEV, D. R; ZUJOVIC, Z. D. Enhanced Microwave Synthesis: Fine-Tuning of Polyaniline Polymerization, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, p.3235–3241, 2012.
- GUENTHER, A.; HEWITT, C. N.; ERICKSON, D.; FALL, R.; GERON, C.; GRAEDEL, T.; HARLEY, P.; KLINGER, L.; LERDAU, M.; MCKEY, W. A.; PIERCE, T.; SCHOLLES, B.; STEINBRECKER, R.; TALLAMRAJU, R.; TAYLOR, J.; ZIMMERMAN, P. A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100, p. 8873–8892, 1995.
- GÜLTEKIN, I; INCE, N. H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Management*, 85, p. 816–832, 2007.
- GUPTA, K.; JANA, P. C.; MEIKAP, A. K. Optical and electrical transport properties of polyaniline-silver nanocomposite, *Synthetic Metals*, 160, 1566- 1573, 2010.
- HAINES, P. J. Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems, Blackie Academic & Professional, 1995.
- HAKUTA, Y., HAYASHI, H., ARAI, K. Fine particle formation using supercritical fluids. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7, 341–351, 2003.

- HAN, F; KAMBALA, V.S; SRINIVASAN , R. M; RAJARATHNAM, D; NAIDU, R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review, *Applied Catalysis A: General*, 359, p.25–40, 2009.
- HERRMANN, J-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53, p. 115–129, 1999.
- HERRMANN, J-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Topics in Catalysis*, 34, p.49 – 65, 2005.
- HEWER, T. L. R. Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006. 109 p. Dissertação (Mestrado).
- HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95, p. 69–96, 1995.
- HORIKOSHI, S; SAKAMOTO, S; SERPONE, N. Formation and efficacy of TiO₂/AC composites prepared under microwave irradiation in the photoinduced transformation of the 2-propanol VOC pollutant in air, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141, p.646–651, 2013.
- HSUA, T.-F; HSIUNGA, T.-L; WANG, J; HUANGA, C.-H; H. WANG, P. In situ XANES studies of TiO₂/Fe₃O₄@C during photocatalytic degradation of trichloroethylene, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 619, p. 98–101, 2010.
- HU, C-C; HSU, T-C; LU, S-Y. Effect of nitrogen doping on the microstructure and visible light photocatalysis of titanate nanotubes by a facile cohydrothermal synthesis via urea treatment, *Applied Surface Science*, 280, p. 171–178, 2013.
- HUYBRECHTS, T., DEWULF, J., VAN LANGENHOVE H. State-of-the-art of gas chromatography-based methods for analysis of anthropogenic volatile organic compounds in estuarine waters, illustrated with the river Scheldt as an example, *Journal of Chromatography A*, 1000, p.283–297, 2003.

- IUPAC reporting physisorption data for gas/solid system, *Pure and Applied Chemistry*, 57, p. 1723, 1985.
- IVANOVA, I; SCHNEIDER, J; GUTZMANN, H; KLIEMANN, J-O; GÄRTNER, F; KLASSEN, T; BAHNEMANN, D; MENDIVE, C. B. Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO₂ coated metal substrates, *Catalysis Today*, 209, p.84–90, 2013.
- ISIDOROV, V. Volatile Emissions of Plants: Composition, Emission Rate, and Ecological Significance (in Russian). Alga, St. Petersburg University Press, p. 178, 1994.
- JEONG, M-G; PARK,E.J; SEO, H.O; KIM, K-D; KIM,Y.D; LIM,D.C. Humidity effect on photocatalytic activity of TiO₂ and regeneration of deactivated photocatalysts, *Applied Surface Science*, 271, p.164–170, 2013.
- JERRETT, MICHAEL; BURNETT, R. T; POPE, C. A; ITO, K; THURSTON, G; KREWSKI, D; SHI, Y; CALLE, E; THUN, M. Long-Term Ozone Exposure And Mortality, *Journal of Medicine*, New England, 360, p. 1085–1095, 2009.
- JIA, C; BATTERMAN, S.A; RELYEA, G. E. Variability of indoor and outdoor VOC measurements: An analysis using variance components, *Environmental Pollution*,169, 152-159, 2012.
- JIANG, K., HU, X. H., SUN, H. J., WANG,D . H., JIN, X . B., Y. Y. REN AND G.Z. CHEN, Electrochemical Synthesis of LiTiO₂ and. LiTiO in Molten LiCl, *Chemistry of. Materials*, 16, p. 4324–4329, 2009.
- JIANG, J; LI, L; XU, F. In situ synthesis and characterization of LiNi_{0.5}La_{0.08}Fe_{1.92}O₄–polyaniline core–shell nanocomposites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, p. 1656–1662, 2007.
- JO, W-K; KANG, H-J. Photocatalysis of sub-ppm limonene over multiwalled carbon nanotubes/titania composite nanofiber under visible-light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 283, p. 680–688, 2015.
- JO, W-K; KANG, H-J. (Ratios: 5, 10, 50, 100, and 200) PolyanilineeTiO₂ composites under visible- or UV-light irradiation for decomposition of organic vapors, *Materials Chemistry and Physics*, 143, p. 247-255, 2013.

- JUNG, J; PERRUT, M. Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey. *Journal of Supercritical Fluids*, 20, 179–219, 2001.
- KASKANTZIS NETO, G. Estudo da incineração catalítica de compostos voláteis orgânicos em planta piloto. Tese de Doutorado, UNICAMP, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, Brasil, 1995.
- KHAN, F. I. E; GHOSHAL, A.K. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13. p. 527–545, 2000.
- KIM, C.-S.; SHIN, J.-W.; AN, S.-H.; JANG, H.-D.; KIM, T.-O. Photodegradation of volatile organic compounds using zirconium-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ visible light photocatalysts, *Chemical Engineering Journal*, 204–206, p. 40–47, 2012.
- KIM, B-C; KIM, H-J; KIM, J-E; PARK, E-J; KANG, J-S. N. H-J; SHIN, S-H; JO, W-K. Control of Chlorinated Volatile Pollutants at Indoor Air Levels Using Polymer-based Photocatalyst Composite, *Clean Technology*, 19, p.105–112, 2013.
- KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics. 8th ed. New York: Wiley, 2005.
- KLANČNIK, G; MEDVED, J; MRVAR, P. Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation, *RMZ – Materials and Geoenvironment*, 57, p. 127–142, 2010.
- KOROLOGOS, C.A; PHILIPPOPOULOS, C.J; POULOPOULOS, S.G. The effect of water presence on the photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase, *Atmospheric Environment*, 45, p. 7089-7095, 2011.
- LAL VERMA, Y; SINGH, M. P; SINGH, R. K. Ionic liquid assisted synthesis of nanoporous TiO_2 and studies on confined ionic liquid. *Materials Letters*, 86, 73–76, 2012.
- LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G.; The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 , *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, p. 1–6; 2012.
- LANESE, V; SPASIANO, D; MAROTTA, R; DI SOMMA, I; LISI, L; CIMINO, S; ANDREOZZI, R. Hydrogen production by photoreforming of formic acid in aqueous copper/ TiO_2 suspensions under UV-simulated solar radiation at room temperature, *International journal of hydrogen energy*, 38, p.9644-9654, 2013.

- LEGRINI O; OLIVEIROS. E; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews*, 93, p 671-698, 1993
- LI, C; WANG, J; GUO, H; DING, S. Low temperature synthesis of polyaniline–crystalline TiO₂–halloysite composite nanotubes with enhanced visible light photocatalytic activity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 458, p. 1–13, 2015.
- LI, X; WANG, G; LI, X; LU, D. Surface properties of polyaniline/nano-TiO₂ composites, *Applied Surface Science*, 229, p. 395–401, 2004.
- LI,J; CUI,M; LAI,Y; ZHANG,Z; LU,H;FANG, J; LIU, Y. Investigation of polyaniline codoped with Zn²⁺ and H⁺ as the electrode material for electrochemical supercapacitors, *Synthetic Metals*, 160, p. 1228–1233, 2010.
- LI, X.; WANG,D; LUO, Q; AN, J; WANG, Y; CHENG, G. Surface modification of titanium dioxide nanoparticles by polyaniline via an in situ method, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, p. 1558–1564, 2008a.
- LI, X.; WANG, D.; CHENG, G.; LUO, Q.; JING, AN; WANG, Y. Preparation of polyaniline-modified TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination, *Applied Catalysis B: Environmental*, 81, p. 267–273, 2008b.
- LI, Q.; ZHANG, C; LI, J. Photocatalysis and wave-absorbing properties of polyaniline/TiO₂ microbelts composite by in situ polymerization method, *Applied Surface Science*, 257, p. 944–948, 2010.
- LI, Q.; SATUR, D.J.G; KIM, H.G. Preparation of sol–gel modified electrospun TiO₂ nanofibers for improved photocatalytic decomposition of ethylene, *Materials Letters*, 76, p.169–172, 2012.
- LI, X; WANG, G; LI, X; LU, D. Surface properties of polyaniline/nano-TiO₂ composites, *Applied Surface Science*, 229, p.395–401, 2004.
- LIAO, G; CHEN, S; QUAN, X; ZHANG, Y; ZHAO, H. Remarkable improvement of visible light photocatalysis with PANI modified core–shell mesoporous TiO₂ microspheres, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, p.126–131, 2011.

- LIU, Z; FANG, P; WANG, S; GAO, Y; CHEN, F; ZHENG, F; LIU, Y; DAI, Y. Photocatalytic degradation of gaseous benzene with CdS-sensitized TiO₂ film coated on fiberglass cloth, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363–364, p. 159–165, 2012.
- LILLO-RÓDENAS, M.A; BOUAZZA, N; BERENGUER-MURCIA, A; LINARES-SALINAS, J.J; SOTO, P; LINARES-SOLANO, A. Photocatalytic oxidation of propene at low concentration, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, p. 298–309, 2007.
- LORA, E. E. S.; Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte, ANEEL, Brasília – Distrito Federal, 2000.
- LUKÁČ, J.; KLEMENTOVÁ, M.; BEZDICKA, P.; BAKARDJIEVA, S.; SUBRT, J.; SZATMARY, L.; BASTL, Z.; JIRKOVSKY, J. Influence of Zr as TiO₂ doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, p. 83–91, 2007.
- MACDIARMID, A. G; CHIANG, J.C; HALPERN, M; HIANG, N. S; MU, S.L; SOMASIRI, N.L. D; WU, W; YANIGER, S.I. Polyaniline - Interconversion of metallic and insulating forms, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121, p.173–180, 1985.
- MAHAMUNI, N. N; ADEWUYI, Y. G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, p.990–1003, 2010.
- MEJÍA, M.I; MARÍN, J.M; RESTREPO, G; PULGARÍN, C; KIWI, J. Photocatalytic evaluation of TiO₂/nylon systems prepared at different impregnation times, *Catalysis Today*, 161, p. 15–22, 2011.
- MANDAL, T.K., Characterization of tetragonal BaTiO₃ nanopowders prepared with a new soft chemistry route, *Materials Letters*, 61, p. 850–854, 2007.
- MANOHAR, S.K.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Polyaniline: Pernigraniline, an Isolable Intermediate in the Conventional Synthesis of Emeraldine, *Synthetic Metals*, 711, p. 41-43, 1991.
- MARIN, N; BUSZKA, J.M; Alternate Light Source Imaging: Forensic Photography Techniques. Capítulo 1, Ed. Miller, L.S, New York, USA, 2013.

- MASSON, R; KELLER, V; KELLER, N. β -SiC alveolar foams as a structured photocatalytic support for the gas phase photocatalytic degradation of methylethylketone, *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171, p. 301–311, 2015.
- MATTOSO, L. H. C.; FARIA, R. M.; BULHÕES, L. O. S.; MACDIARMID, A. G. Influence of electropolymerization conditions on the molecular weight of polyaniline, *Polymer*, 35, p. 5104–5108, 1994.
- MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades, *Química Nova*, 19, p.388–399, 1996.
- MAVERAKIS, E.; MIYAMURAA, Y.; BOWEN, M.P.; CORREA, G.; ONO, Y.; GOODARZI, H. “Light, including ultraviolet”, *Journal of Autoimmunity*, 34, p. 247–257, 2010.
- MENG, Y; HUANG, X; WU, Y; WANG, X; QIAN, Y. Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities, *Environmental Pollution*, 117, p.307–313, 2002.
- MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO-NR 15 - ATIVIDADES E OPERAÇÕES INSALUBRES. Portaria GM n.º 3.214, de 08 de junho de 1978.
- MITZAKOFF, S. Blendas de polianilina e plásticos de engenharia: Dissertação de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP), 1997.
- MO, J; ZHANG, Y; XU, Q; LAMSON, J. J; ZHAO, R. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review, *Atmospheric Environment*, 43, p. 2229–2246, 2009.
- MOA, J; ZHANG, Y; XU, Q; LAMSON, J. J; ZHAO, R. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review, *Atmospheric Environment*, 43, p.2229–2246, 2009.
- MOGHADDAMA, H. M; NASIRIAN, S. Hydrogen gas sensing feature of polyaniline/titania (rutile) nanocomposite at environmental conditions, *Applied Surface Science*, 317, p. 117–124, 2014.
- MONTEIRO, R. A.R; MIRANDA, S. M; RODRIGUES-SILVA, C; FARIA, J. L; SILVA, A. M.T; BOAVENTURA, R. A.R; VILAR, V.J.P. Gas phase oxidation of n-decane and PCE by photocatalysis using an annular photoreactor packed with a

- monolithic catalytic bed coated with P25 and PC500, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, p. 306–315, 2015a.
- MONTEIRO, R. A.R; RODRIGUES-SILVA, C; LOPES, F.V.S; SILVA, A.M.T; BOAVENTURA, R.A.R; VILAR, V.J.P. Evaluation of a solar/UV annular pilot scale reactor for 24 h continuous photocatalytic oxidation of n-decane, *Chemical Engineering Journal*, 280, p. 409–416, 2015b.
- MONSON, R. K; HARLEY, R.C; LITVAK, M. E; WILDERMUTH, M; GUENTHER, A. B; ZIMMERMAN, R.R; FALL, R. Environmental and developmental controls over the seasonal pattern of isoprene emission from aspen leaves, *Oecologia*, 99, p.260–270,1994.
- MYCOCK, J. C.; MCKENNA, J. D.; THEODORE, L. Handbook of air pollution control engineering and technology. CRC Press , Inc., USA, 1995.
- NISHIKIORI, H; FURUKAWA, M; FUJII, T. Degradation of trichloroethylene using highly adsorptive allophane–TiO₂ nanocomposite, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, p.470–474, 2011.
- NASONOVA, A; PHAM, H. C; KIM, D-J; KIM, K-S. NO and SO₂ removal in non-thermal plasma reactor packed with glass beads-TiO₂ thin film coated by PCVD process, *Chemical Engineering Journal*, 156, p.557–561, 2010.
- NGUYEN, V. H; SHIM, J-J. Ionic liquid mediated synthesis of graphene–TiO₂ hybrid and its photocatalytic activity. *Materials Science and Engineering B*, 180, 38–45, 2014.
- NOGUEIRA, R.; JARDIM, W. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, *Química Nova*, 21, p. 69–72, 1998.
- NORMA ISO DIS 21348. Disponível em:
http://www.abnt.org.br/imagens/imprensa/Editais_e_afins_Boletim/Bol_072007_Normas_ISO_IEC.pdf. Acessado em 20/10/2013.
- OCCUPATIONAL SAFETY AN HEALTH ADMINISTRATION (OSHA). Disponível em:
https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9993. Acessado em 21 de maio de 2015.

- PABÓN, E; RETUERT, J; QUIJADA, R; ZARATE, A. TiO₂-SiO₂ mixed oxides prepared by a combined sol-gel and polymer inclusion method, *Microporous and Mesoporous Materials*, 67, p. 195–203, 2004.
- PAGANS, E; FONT, X; SÁNCHEZ, A. Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes: abatement by biofiltration, *Journal of Hazardous Materials*, 131, p.179–186, 2006.
- PANKOV, J. Optical processes in semiconductors Prentice-Hall, New Jersey (1971).
- PASSANT, N. R., Source Inventories and Control Strategies for VOCs, p. 51–64; in: HESTER, R. E. e HARRISON, R. M. Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Issues in *Environmental Science and Technology*, volume 4, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 1995.
- PAWAR, S. G; PATIL, S. L; CHOUGULE, M. A; MANE, A. T; JUNDALE, D. M; PATIL V. B. Synthesis and Characterization of Polyaniline: TiO₂ Nanocomposites, *International Journal of Polymeric Materials*, 59, p.777–785, 2010.
- PAZ, Y. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents’ overview, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, p.448–460, 2010.
- PHAM, Q. M; PHAM, D. H; KIM, J-S; KIM, E. J; KIM, S. Preparation of polyaniline–titanium dioxide hybrid materials in supercritical CO₂, *Synthetic Metals*, 159, p. 2141–2146, 2009.
- PHAM, Q.M, KIM, J-S; KIM S. Polyaniline nanofibers synthesized in compressed CO₂, *Synthetic Metals*, 160, p. 394–399, 2010.
- PINHO, L. X; AZEVEDO, J; MIRANDA, S. M; ÂNGELO, J; MENDES, A; VILAR, V. J.P; VASCONCELOS, V; BOAVENTURA, R.A.R. Oxidation of microcystin-LR and cylindrospermopsin by heterogeneous photocatalysis using a tubular photoreactor packed with different TiO₂ coated supports, *Chemical Engineering Journal*, 266, p.100–111, 2015.
- PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, *Chemosphere*, 48, p. 1047–1060, 2002.
- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water, *Journal of Catalysis*, 83, p. 404–421, 1983.

- PORTELA, R; SUÁREZ, S; TESSINARI, R.F; HERNÁNDEZ-ALONSO, M.D; CANELA, M.C; SÁNCHEZ, B. Solar/lamp-irradiated tubular photoreactor for air treatment with transparent supported photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 105, p.95–102, 2011.
- POZZO, R. L; BALTANFIS, M. A; CASSANO, A. E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art, *Catalysis Today*, 39, p. 219-231, 1997.
- RADOIČIĆ, M; ŠAPONJIĆ, Z; JANKOVIĆ, I.A; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G; AHRENKIEL, S.P; ČOMOR M.I. Improvements to the photocatalytic efficiency of polyaniline modified TiO₂ Nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental*, 136–137, p. 133–139, 2013.
- RAJASHEKHAR, K. E; DEVI, L. G. Polymorphic phase transformation of Degussa P25 TiO₂ by the chelation of diaminopyridine on TiO₆²⁻ octahedron: Correlation of anatase to rutile phase ratio on the photocatalytic activity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374–375, p. 12–21, 2013.
- RAUT, H. K; GANESH, V. A; NAIR, A. S; RAMAKRISHNA, S. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review, *Energy & Environmental Science*, 4, p. 3779-3804, 2011.
- RAZAK, S; NAWI, M.A; HAITHAM, K. Fabrication, characterization and application of a reusable immobilized TiO₂–PANI photocatalyst plate for the removal of reactive red 4 dye, *Applied Surface Science*, 319, p. 90–98, 2014.
- REIS, R.N. Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PMN e PMN-PT livres de fases pirocloro. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)-Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.
- RENGIFO-HERRERA, J.A; KIWI, J; PULGARIN, C.N, S co-doped and N-doped Degussa P-25 powders with visible light response prepared by mechanical mixing of thiourea and urea. Reactivity towards E. coli inactivation and phenol oxidation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 205, p.109–115, 2009.
- REZAEI, A.; POURTAGHI, Gh. H.; KHAVANIN, A.; MAMOORY, R. Sarraf; GHANEIAN, M. T.; GODINI, H. Photocatalytic Decomposition Of Gaseous

- Toluene By TiO₂ Nanoparticles Coated On Activated Carbon, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 5, p. 305–310, 2008.
- ROBERTSON, P. K.J; ROBERTSON, J.M.C; BAHNEMANN, D. W. Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis, *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, p. 161–171, 2012.
- RONG, X; QIU, F; ZHANG, C; FU, L; WANG, Y; YANG, D. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂–graphene photocatalyst under visible light irradiation, *Ceramics International*, 41, p.2502–2511, 2015.
- ROTH, S.; GRAUPNER, W. Conductive polymers: evaluation of industrial applications, *Synthetic Metals*, 55–57, p. 3623–363, 1993.
- SAIEN, J; KHEZRIANJOO, S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: optimization, kinetics and toxicity studies, *Journal of Hazardous Materials*, 157, p. 269–276, 2008.
- SÁNCHEZ, B; CORONADO, J. M; CANDAL, R; PORTELA, R; TEJEDOR, I; ANDERSON, M. A; TOMPKINS, D; LEE, T. Preparation of TiO₂ coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 66, p.295–301, 2006.
- SALEM, M.A; AL-GHONEMIY, A. F; ZAKI, A. B. Photocatalytic degradation of Allura red and Quinoline yellow with Polyaniline/TiO₂ nanocomposite, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, p. 59–66, 2009.
- SEINFELD, J.H., and PANDIS, S.N. Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- SANO, T; PUZENAT, E; GUILLARD, C; GEANTET, C; MATSUZAWA; S. Degradation of C₂H₂ with modified-TiO₂ photocatalysts under visible light irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 284, p.127–133, 2008.
- SARBU, I; SEBARCHIEVICI, C. Aspects of indoor environmental quality assessment in buildings, *Energy and Buildings*, 60, p.410–419, 2013.
- SAVITHA, K.U; GURUMALLESH PRABU, H. One-pot synthesis of PANI–TiO₂ (anatase) hybrid of low electrical resistance using TiCl₄ as precursor, *Materials Chemistry and Physics*, 130, p. 275– 279, 2011.

- SALEIRO, G. T; CARDOSO, S. L; TOLEDO, R; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha, *Cerâmica*, 56, p. 162–167, 2010.
- SAROOP, M., GHOSH, A.K.; MATHUR, G.N. Polyaniline based conductive polymers - an overview, *International Society of Chemical*, 7, p.41–61, 2005.
- SCHIRMER, W. N. E LISBOA, H. DE M. Química da Atmosfera: Constituintes Naturais, poluentes e suas reações. TECNO-LÓGICA, Santa Cruz do Sul (RS), Brasil, 12 n. 2, p. 37–46, 2008.
- SHAN, A. Y; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Applied Catalysis A: General*, 389, p. 1–8, 2010.
- SHAO, G.S; ZHANG X.J; YUAN Z.Y. Preparation and photocatalytic activity of hierarchically mesoporous-macroporous $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$, *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, p. 208-218, 2008.
- SHAHI, S. K; KAUR, N; KAUR, A; SINGH, V. Green synthesis of photoactive nanocrystalline anatase TiO_2 in recyclable and recoverable acidic ionic liquid [Bmim] HSO_4 . *Journal of Materials Science*, 50, 2443-2450, 2015.
- SHEN, C; WANG, Y.J; XU, J.H; LUO, G.S. Facile synthesis and photocatalytic properties of TiO_2 nanoparticles supported on porous glass beads, *Chemical Engineering Journal*, 209, p. 478–485, 2012.
- SHEN, W; ZHANG , C; LI, Q; ZHANG, W; CAO, L; YE, J. Preparation of titanium dioxide nano particle modified photocatalytic self-cleaning concrete, *Journal of Cleaner Production* , 87 p, 762-765 2015.
- SHI, L; WANG, X; LU, L; YANG, X; WU, X. Preparation of TiO_2 /polyaniline nanocomposite from a lyotropic liquid crystalline solution, *Synthetic Metals*, 159, p.2525–2529, 2009.
- SHIN, S.H; JO, W.K. Volatile organic compound concentrations, emission rates, and source apportionment in newly-built apartments at pre-occupancy stage, *Chemosphere*, 89, 569–578, 2012.

- SHIRAKAWA, H; LOUIS, E. J; MACDIARMID, A. G; CHIANG, C. K; HEEGER, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(CH)_x$, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 16, p.578–580, 1977.
- SILVA, T. G. Caracterização Óptica e Morfológica de Microestruturas Auto-organizadas e Filmes de Óxido de Zinco (ZnO) Fabricados por Pirólise com Nebulizador Ultrassônico. Universidade Federal do Paraná – UFPR, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Curitiba – PR, Brasil, 2010
- SINGH, H.B; KANAKIDOU, M; CRUTZEN, P.J; JACOB, D. High-concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere, *Nature*, 378, p. 50–54, 1995.
- SINGH, H., CHEN, Y., TABAZADEH, A., FUKUI, Y., BEY, I., YANTOSCA, R., JACOB, D., ARNOLD, F., WOHLFROM, K., ATLAS, E., FLOCKE, F., BLAKE, D., BLAKE, N., HEIKES, B., SNOW, J., TALBOT, R., GREGORY, G., SACHSE, G., VAY, S., KONDO, Y., Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic, *Journal of Geophysical Research*, 105, 3795–3805, 2000.
- SINGH, S; MAHALINGAM, H; SINGH, P. K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review, *Applied Catalysis A: General*, 462–463, p.178–195, 2013.
- SLEIMAN, M; CONCHON, P; FERRONATO, C; CHOVELON, J-M. PHOTOCATALYTIC oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 86, p. 159–165, 2009.
- SLINEY, D.H. Radiometric Quantities and Units Used in Photobiology and Photochemistry: Recommendations of the Commission Internationale de l'Eclairage (International Commission on Illumination); *American Society for Photobiology*, 83, p. 425–432, 2007.

- SRIVASTAVA, S; KUMAR, S; SINGH, V.N; SINGH, M; VIJAY, Y.K. Synthesis and characterization of TiO₂ doped polyaniline composites for hydrogen gas sensing, *International journal of hydrogen energy*, 36, p. 6343-6355, 2011.
- STEJSKAL, J; SAPURINA, I; TRCHOVÁ; M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Progress in Polymer Science*, 35, 1420–1481, 2010.
- STOKES, G.Y., BUCHBINDER, A.M., GIBBS-DAVIS, J.M., SCHEIDT, K.A., GEIGER, F.M. Heterogeneous ozone oxidation reactions of 1-pentene, cyclopentene, cyclo-hexene, and a menthenol derivative studied by sum frequency generation, *Journal of Physical Chemistry A*, 112, p.11688–11698,2008.
- SUI, R., CHARPENTIER, P. Synthesis of Metal Oxide Nanostructures by Direct Sol–Gel Chemistry in Supercritical Fluids. *Chemical Reviews*, 112 (6), 3057–3082, 2012.
- SUI, X; CHU, Y; XING, S; YU, M; LIU, C. Self-organization of spherical PANI/TiO₂ nanocomposites in reverse micelles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 251, 103–107, 2004.
- SUN, H; ZHOU, G; LIU, S; ANG, H.M; TADÉ, M. O; WANG, S. Visible light responsive titania photocatalysts codoped by nitrogen and metal (Fe, Ni, Ag, or Pt) for remediation of aqueous pollutants, *Chemical Engineering Journal*, 231, p.18–25, 2013.
- SUNDELL, J; LEVIN, H; NAZAROFF, W. W; CAIN, W. S; FISK, W. J; GRIMSRUD, D. T; GYNTELBERG, F; LI, Y; PERSILY, A. K; PICKERING, A. C; SAMET, J. M; SPENGLER, J. D; TAYLOR, S. T; WESCHLER, C. J. Ventilation rates and health: multidisciplinary review of the scientific literature, *Indoor Air*, 21, p. 191–204, 2011.
- SZILÁGYI, I. M; FÓRIZS, B; ROSSELER, O; SZEGEDI, Á; NÉMETH, P; KIRÁLY, P; TÁRKÁNYI, G; VAJNA, B; VARGA-JOSEPOVITS, K; LÁSZLÓ, K; TÓTH, A. L; BARANYAI, P; LESKELÄ, M. WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition, *Journal of Catalysis*, 294, p. 119–127, 2012.

- TAI, H; JIANG, Y; XIE, G; YU, J; CHEN, X; YING, Z. Influence of polymerization temperature on NH₃ response of PANI/TiO₂ thin film gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 129, 319–326, 2008.
- TAKIGAWA,T; SAIJO,Y; MORIMOTO, K; NAKAYAMA, K; SHIBATA, E; TANAKA, M; YOSHIMURA,T; CHIKARA, H; KISHI, R. A longitudinal study of aldehydes and volatile organic compounds associated with subjective symptoms related to sick building syndrome in new dwellings in Japan, *Science of the Total Environment*, 417–418, p. 61–67, 2012.
- TASBIHI, M; ŠTANGARA, U. L; ČERNIGOJ, U; JIRKOVSKY, J; BAKARDJIEVA, S; TUŠAR, N. N. Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on titania/mesoporous silica powders in a fluidized-bed reactor, *Catalysis Today*, 161, p.181–188, 2011.
- THEVENET, F; GUILLARD, C; ROUSSEAU, A. Acetylene photocatalytic oxidation using continuous flow reactor: Gas phase and adsorbed phase investigation, assessment of the photocatalyst deactivation, *Chemical Engineering Journal*, 244, p. 50–58, 2014.
- TODOROVA, N; GIANNAKOPOULOU, T; KARAPATI, S; PETRIDIS, D; VAIMAKIS, T; TRAPALIS, C. Composite TiO₂/clays materials for photocatalytic NO_x oxidation, *Applied Surface Science*, 319, p. 113–120, 2014.
- TOMPSETT, G. A; CONNER, W. C; K. YNGVESSON, S. Microwave Synthesis of Nanoporous Materials, *ChemPhysChem*, 7, p. 296–319, 2006.
- TRESMONDI, A. C. C. L. Qualidade do ar na área de influência do pólo industrial de Paulínia-SP: 2000-2002. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 303 p. Tese (Doutorado).
- TURCHI, C. S; OLLIS, D. F. Comment. Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitations with an immobilized catalyst, *The Journal of Physical Chemistry A*, 92, p. 6852–6853, 1988.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) Definition of Volatile Organic Compounds (VOC). Disponível em: <http://www.epa.gov/iaq/voc2.html>. Acesso em: 15 de março de 2013.

- VERBRUGGENA, S. W; RIBBENS, S; TYTGAT, T; HAUCHECORNE, B; SMITS M; MEYNEN, V; COOL, P; MARTENS, J. A; LENAERTS, S. The benefit of glass bead supports for efficient gas phase photocatalysis: Case study of a commercial and a synthesised photocatalyst, *Chemical Engineering Journal*, 174, p. 318–325, 2011.
- VIJAYAKUMAR, N; SUBRAMANIANA, E; PADIYAN, D. P. Change in AC conduction mechanism together with conversion of submicron to nanoparticles in polyaniline and its poly(vinyl pyrrolidone) blends on heating-induced water elimination, *Synthetic Metals*, 162, p.126–135, 2012.
- VOLKAMER, R., JIMENEZ, J.L., SANMARTINI, F., DZEPINA, K., ZHANG, Q., SALCEDO, D., MOLINA, L.T., WORSNOP, D.R., MOLINA, M.J. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: rapid and higher than expected, *Geophysical Research Letter*, 33, p. 1-4, 2006.
- WANG, S; ANG, H.M; TADE, M.O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. *Environment International*, 33, p. 694–705, 2007.
- WANG, B; LIU, C; YIN, Y; YU, S; CHEN, K; LIU, P; LIANG, B. Double template assisting synthesized core–shell structured titania/polyaniline nanocomposite and its smart electrorheological response, *Composites Science and Technology*, 86, 89–100, 2013.
- WANG, S; ANG, H.M; TADE, M. O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art, *Environment International*, 33, p. 694–705, 2007.
- WANG, H.; WANG, R.; WANG, L.; TIAN, X. Preparation of multi-core/single-shell OA-Fe₃O₄/PANI bifunctional nanoparticles via miniemulsion polymerization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384, p.624–629, 2011.
- WANG, Y; LIM, S; LUO, J.L; XU, Z.H. Tribological and corrosion behaviors of Al₂O₃/polymer nanocomposite coatings, *Wear*, 260, p. 976–983, 2006.

- WARGOCKI, P; DAVID, WYON, P; SUNDELL, J; CLAUSEN, G; FANGER, P. O. The Effects of Outdoor Air Supply Rate in an Office on Perceived Air Quality, Sick Building Syndrome (SBS) Symptoms and Productivity, *Indoor Air*, 10, p.222–236, 2000.
- WEI, J; ZHANG, Q; LIU, Y; XIONG, R; PAN, C; SHI, J. Synthesis and photocatalytic activity of polyaniline–TiO₂ composites with bionic nanopapilla structure, *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 3157–3165, 2011.
- Wikipedia-https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro_visível. Acessado em 20/10/2013
- Wikipedia- https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_SpinCoating.jpg
- WHO (World Health Organization). Indoor air pollutants exposure and health effects. Copenhagen, Denmark, 1983 (European Series n° 31).
- WHO (World Health Organization). Indoor air quality: organic pollutants. Report on a WHO meeting, EURO Report and Studies, 1–70, 1989.
- WINER, A; AREY, J; ATKINSON, R; ASCMAN, S; LONG, W; MORRISON, L; OLSZYK D. Emission rates of organics from vegetation in California's central valley, *Atmospheric Environment*, 26, p. 2647– 2659, 1992.
- WOLKOFF, P. Indoor air pollutants in office environments: Assessment of comfort, health, and performance, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 216, p.371– 394, 2013.
- XU, J; LI, X; LIU, J; WANG, X; PENG, Q; LI, YADONG. Solution Route to Inorganic Nanobelt-Conducting Organic Polymer Core-Shell Nanocomposites, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43, p. 2892–2900, 2005.
- XU, H; LI, X; WANG, G. Polyaniline nanofibers with a high specific surface area and an improved pore structure for supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 294, p.16-21, 2015.
- XUAN, S.H; WANG, Y.X.J; LEUNG, K.C.F; SHU, K.Y. Synthesis of Fe₃O₄@polyaniline core/shell microspheres with well-defined blackberry-like morphology, *Journal of Physical Chemistry C*, 112, p. 11809–11804, 2008.
- YANG, S; ISHIKAWA, Y; ITOH, H; FENG, Q. Fabrication and characterization of core/shell structured TiO₂/polyaniline nanocomposite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 356, p.734–740, 2011.

- YANG, C., XU, Y.R., TEO, K.C., GOH, N.K., CHIA, L.S., XIE, R.J. Destruction of organic pollutants in reusable wastewater using advanced oxidation technology, *Chemosphere*, 59, p. 441–445, 2005.
- YAVUZ, AYŞE GÜL; GÖK, AYŞEGÜL. Preparation of TiO₂/PAni composites in the presence of surfactants and investigation of electrical properties, *Synthetic Metals*, 157, p. 235–242, 2007.
- YOO, K. S; LEE, T. G; KIM, J. Preparation and characterization of mesoporous TiO₂ particles by modified sol–gel method using ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 84, 211–217, 2005.
- ZHANG, X; ZHANG, L; LI, Y; DI, L. Atmospheric-pressure cold plasma for fabrication of anatase–rutile mixed TiO₂ with the assistance of ionic liquid. *Catalysis Today*, 256, 215–220, 2015.
- ZHANG, L; LIU, P; SU, Z. Preparation of PAni-TiO₂ nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation, *Polymer Degradation and Stability*, 91, p. 2213–2219, 2006.
- ZHANG, Y; LI, Q; SUN, L; TANG, R; ZHAI, J. High efficient removal of mercury from aqueous solution by polyaniline/humic acid nanocomposite, *Journal of Hazardous Materials*, 175, p. 404–409, 2010.
- ZIELISKAA, B.; MORAWSKI, A.W. TiO₂ photocatalysts promoted by alkali metals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 55, p. 221–226, 2005.