

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO**  
**CAMPUS MORRINHOS**  
**LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**WANESSA JORCEMINA MARTINS MENDES**

**ESTUDOS EXPLORATÓRIOS PARA A PRODUÇÃO DE UM MATERIAL  
FOTOVOLTAICO DE BAIXO CUSTO BASEADO EM ÓXIDO DE TITÂNIO E  
POLIANILINA**

**MORRINHOS**

**2024**

**WANESSA JORCEMINA MARTINS MENDES**

ESTUDOS EXPLORATÓRIOS PARA A PRODUÇÃO DE UM MATERIAL FOTOVOLTAICO DE  
BAIXO CUSTO BASEADO EM ÓXIDO DE TITÂNIO E POLIANILINA

Trabalho apresentado ao Instituto Federal Goiano – IF Goiano, *Campus*  
Morrinhos, como requisito para obtenção do título de Licenciada em  
Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Chaves Ribeiro

MORRINHOS

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Sistema Integrado de Bibliotecas – SIBI/IF Goiano Campus Morrinhos

M538e Mendes, Wanessa Jorcemina Martins.

Estudos exploratórios para a produção de um material fotovoltaico de baixo custo baseado em óxido de Titânio e Polianilina. / Wanessa Jorcemina Martins Mendes. – Morrinhos, GO: IF Goiano, 2024.  
49 f. : il. color.

Orientador: Dr. Antônio Carlos Chaves Ribeiro.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) – Instituto Federal Goiano Campus Morrinhos, Licenciatura em Química, 2024.

1. Energia solar. 2. Geração de energia fotovoltaica. 3. Polianilina. I. Ribeiro, Antônio Carlos Chaves. II. Instituto Federal Goiano. III. Título.

CDU 620.9

Fonte: Elaborado pela Bibliotecária-documentalista Morgana Guimarães, CRB1/2837

## TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610, de 19 de fevereiro de 1998, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano a disponibilizar gratuitamente o documento em formato digital no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

### IDENTIFICAÇÃO DA PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA

- Tese (doutorado)  Artigo científico  
 Dissertação (mestrado)  Capítulo de livro  
 Monografia (especialização)  Livro  
 TCC (graduação)  Trabalho apresentado em evento

Produto técnico e educacional - Tipo:

Nome completo do autor:

Wanessa Jorcemina Martins Mendes

Matrícula:

2019104221550044

Título do trabalho:

ESTUDOS EXPLORATÓRIOS PARA A PRODUÇÃO DE UM MATERIAL FOTOVOLTAICO DE BAIXO CUSTO BASEADO EM ÓXIDO DE TITÂNIO E POLIANILINA

### RESTRICÇÕES DE ACESSO AO DOCUMENTO

Documento confidencial:  Não  Sim, justifique:

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 05 / 09 / 2024

O documento está sujeito a registro de patente?  Sim  Não

O documento pode vir a ser publicado como livro?  Sim  Não

### DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O(a) referido(a) autor(a) declara:

- Que o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- Que obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autoria, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- Que cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Documento assinado digitalmente  
 WANESSA JORCEMINA MARTINS MENDES  
Data: 05/09/2024 18:09:01-0300  
Verifique em <https://validar.itf.gov.br>

Morrinhos / GO

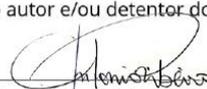
Local

05 / 09 / 2024

Data

Assinatura do autor e/ou detentor dos direitos autorais

Ciente e de acordo:

  
Assinatura do(a) orientador(a)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL MINISTÉRIO DA  
EDUCAÇÃO

SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA INSTITUTO FEDERAL  
DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Ata nº 48/2024 - CCEG-MO/CEG-MO/DE-MO/CMPMHOS/IFGOIANO

### **ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO**

Aos vinte e três dias do mês de agosto de 2024, às 14:00 horas, reuniu-se a banca examinadora composta pelas docentes: Antonio Carlos Chaves Ribeiro (orientador), Deomar Plácido da Costa (membro) e Erwing Paiva Bergamo (membro), para examinar o Trabalho de Curso intitulado “Estudos exploratórios para a produção de um material fotovoltaico de baixo custo baseado em óxido de titânio e polialinina” da discente Wanessa Jorcemina Martins Mendes, matrícula nº 2019104221550044, do Curso de Licenciatura em Química do IF Goiano – Campus Morrinhos. A palavra foi concedida a discente para a apresentação oral do seu TC. Em seguida, houve arguição da candidata pelos membros da banca examinadora. Após tal etapa, a banca examinadora decidiu pela APROVAÇÃO da discente, com nota final igual a 9,4. Ao final da sessão pública de defesa foi lavrada a presente ata que segue assinada pelos membros da Banca Examinadora.

*(Assinado Eletronicamente)*

Prof. Dr. Antonio Carlos Chaves Ribeiro

Orientador

*(Assinado Eletronicamente)*

Prof. Dr. Deomar Plácido da Costa

Membro

*(Assinado Eletronicamente)*

Prof. Dr. Erwing Paiva Bergamo

Membro

Documento assinado eletronicamente por:

- Erwing Paiva Bergamo, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 27/08/2024 00:11:48.
- Deomar Placido da Costa, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 26/08/2024 11:16:39.
- Antonio Carlos Chaves Ribeiro, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 26/08/2024 09:40:59.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 23/08/2024. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 626202

Código de Autenticação: 57a60a6e6a



INSTITUTO FEDERAL GOIANO

Campus

Morrinhos Rodovia BR-153, Km 633, Zona Rural, SN, Zona Rural, MORRINHOS / GO,  
CEP 75650-000

(64) 3413-7900

## RESUMO

Para um desenvolvimento mais sustentável da sociedade, os avanços das tecnologias verdes para fontes alternativas de energia limpa e técnicas de remediação ambiental são uma necessidade urgente. Atualmente, as células solares de silício são as mais comuns, mas as de filme fino, que utilizam materiais semicondutores depositados em camadas finas, são flexíveis e podem ser integradas em diversas superfícies. A energia solar, sendo renovável e inesgotável, é crucial para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e mitigar as mudanças climáticas. O trabalho investiga o desenvolvimento de um material fotovoltaico de baixo custo, combinando dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e polianilina. Diante da necessidade urgente de tecnologias verdes para fontes alternativas de energia limpa e remediação ambiental, a pesquisa foca na criação de um material fotocondutor que possa ser usado em células solares e dispositivos fotovoltaicos. O estudo explora a fabricação de filmes finos de polianilina e aditivos para avaliar sua viabilidade como materiais sensores ou fotovoltaicos. Várias combinações de reagentes foram testadas e analisadas microscopicamente quanto às estruturas formadas. Além disso, filmes mono, bi e tri camadas de esmeraldina e rutilo foram obtidos por dois métodos de secagem, e posteriormente analisados quanto ao comportamento elétrico, resultando na síntese de pelo menos um bom candidato. O filme obtido é de fabricação rápida, simples e barata, mas apresenta baixa estabilidade mecânica. Sua estrutura é um filme monocamada, seco pelo método 2 e com 4% de rutilo em sua composição (M24). Este candidato exhibe valores significativos de tensão e corrente, associados a baixa resistência elétrica e capacitância moderada. Novas iniciativas podem melhorar a qualidade dos filmes e investigar aplicações em energias alternativas e sensores.

**Palavras-chave:** Energia solar, material fotovoltaico, sensores, polianilina, rutilo.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação das estruturas (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita. ....	16
Figura 2: Estrutura cristalina do TiO <sub>2</sub> anatase (A) e rutilo (B). Os íons de titânio estão representados em cinza e os íons de oxigênio em vermelho. ....	17
Figura 3: Diagrama de nível de energia do TiO <sub>2</sub> . ....	17
Figura 4: Mecanismo de foto catálise heterogênea. ....	18
Figura 5: Interconversão entre estados oxidativos da Polianilina. ....	19
Figura 6: Formação do dímero PADPA. ....	21
Figura 7: Reações sucessivas da formação da polianilina. ....	22
Figura 8: Principais estados de oxidação da polianilina. ....	23
Figura 9: Exemplo de esquema da formação da banda de condução polarônica em polianilina tratada com solução aquosa de ácido clorídrico (1,0M). EB = base esmeraldina; ES = sal de hidrocloreto de esmeraldina. ....	23
Figura 10: Acrilamida em Isopropanol secos a temperatura ambiente (lâmina 1 - a,b,c) e em estufa (lâmina 7 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	29
Figura 11: SSA seca a temperatura ambiente (lâmina 2 - a,b,c) e em estufa (lâmina 8 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	30
Figura 12: Hidroquinona seca a temperatura ambiente (lâmina 3 - a,b,c) e em estufa (lâmina 9 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	31
Figura 13: HCl seco a temperatura ambiente (lâmina 4 - a,b,c) e em estufa (lâmina 10 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	32
Figura 14: Suspensão de TiO <sub>2</sub> seca a temperatura ambiente (lâmina 5 - a,b,c) e em estufa (lâmina 11 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	33
Figura 15: K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> seco a temperatura ambiente (lâmina 6 - a,b,c) e em estufa (lâmina 12 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	33
Figura 16: SSA e Hidroquinona a temperatura ambiente (lâmina 13 - a,b,c) e em estufa (lâmina 14 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	34
Figura 17: Polianilina e HCl secos a temperatura ambiente (lâmina 15 - a,b,c) e em estufa (lâmina 22 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	35
Figura 18: SSA e Suspensão de TiO <sub>2</sub> secos a temperatura ambiente (lâmina 16 - a,b,c) e em estufa (lâmina 23 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	36
Figura 19: SA e K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> secos a temperatura ambiente (lâmina 17 - a,b,c) e em estufa (lâmina 24 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	37
Figura 20: Hidroquinona e K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> secos a temperatura ambiente (lâmina 18 - a,b,c) e em estufa (lâmina 25 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	38
Figura 21: Hidroquinona e HCl secos a temperatura ambiente (lâmina 19 - a,b,c) e em estufa (lâmina 26 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	39
Figura 22: Hidroquinona e Suspensão de TiO <sub>2</sub> (lâmina 20 - a,b,c) e em estufa (lâmina 27 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	40
Figura 23: SA e Acrilamida secas a temperatura ambiente (lâmina 21 - a,b,c) e em estufa (lâmina 28 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	40
Figura 24: Hidroquinona e Acrilamida secas a temperatura ambiente (lâmina 29 - a,b,c) e em estufa (lâmina 30 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente. ....	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Testes de aderência do SASS em diferentes meios, em lâminas lisas e raspadas. SASS: solução de sal de anilina .....	25
Tabela 2: dados das lâminas separadas para o segundo experimento. ....	26
Tabela 3: dados das lâminas separadas para o terceiro experimento. ....	27

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVOS.....	13
2.1 Geral: .....	13
2.2 Específicos:.....	13
3 JUSTIFICATIVA .....	14
4 REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
4.1 Dióxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ).....	15
4.1.1 Características estruturais.....	16
4.1.2 Propriedades fotocatalíticas.....	18
4.2 Polianilina .....	19
4.2.1 Síntese da Polianilina .....	20
4.2.2 Estados de oxidação da polianilina .....	22
4.2.3 Aplicações da polianilina .....	23
5 METODOLOGIA.....	25
5.1 Testes de aderência dos filmes de polianilina.....	25
5.2 Morfologia dos filmes dos reagentes individuais .....	26
5.3 Morfologia dos filmes com reagentes combinados .....	27
5.4 Propriedades elétricas de filmes mono, bi e tricamadas .....	28
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
6.1 Testes de aderência dos filmes de polianilina.....	29
6.2 Morfologia dos filmes dos reagentes individuais .....	29
6.3 Morfologia dos filmes com reagentes combinados .....	35
6.4 Características elétricas de filmes mono, bi e tri camadas.....	42
7 CONCLUSÕES .....	46
8 REFERÊNCIAS .....	47
APÊNDICE.....	53

## 1 INTRODUÇÃO

O processo de industrialização global, apesar de proporcionar benefícios para a humanidade, trouxe efeitos adversos como poluição, desmatamento, produção de resíduos tóxicos (SILVESTRI, 2015) além da necessidade do incremento da produção de energia elétrica, indispensável para qualquer cidadão hoje em dia. Para um desenvolvimento mais sustentável da sociedade, os avanços das tecnologias verdes para fontes alternativas de energia limpa e técnicas de remediação ambiental são uma necessidade urgente.

O Brasil tem se destacado no uso de energias renováveis com quase 50% da nossa matriz energética sendo composta por fontes hidrelétrica, eólica, solar e biomassa. As hidrelétricas são a principal fonte de geração de energia no Brasil e em 2023 responderam por mais da metade da energia gerada, atingindo 50 mil MWm. O crescimento foi de 1,2% em relação a 2022. Usinas de geração eólica e solar somaram 13 mil MWm em 2023, representando aumento de 23,8% em relação a 2022. A geração de energia a partir da biomassa, especialmente do bagaço da cana-de-açúcar, aumentou 9,6% chegando a 3,2 MWm. Cabe ressaltar que a geração distribuída onde os consumidores produzem energia (principalmente por meio de placas solares), cresceu 63,9%, colocando esta energia solar em posição de destaque no que tange à melhoria da tecnologia e dos seus custos de produção (CARREGOSA, 2024).

Células solares atuais são dispositivos relativamente complexos compostos geralmente de várias camadas, cada uma com diferentes objetivos no processo de coleta e conversão em eletricidade. Atualmente as células solares de silício são as mais utilizadas, geralmente formadas por silício policristalino, mais barato, entretanto menos eficiente. Células Solares de Filme Fino utilizam materiais semicondutores depositados em camadas finas sobre substratos e podemos citar como exemplo células de cádmio telureto (CdTe). São flexíveis e podem ser integradas em telhados e outras superfícies. Células Solares feitas de materiais orgânicos, como polímeros conjugados ainda estão em desenvolvimento, mas se mostram promissoras para aplicações em superfícies flexíveis e de baixo custo. Células Solares de Perovskita como o metilamônio chumbo triiodeto ( $\text{MAPbI}_3$ ), possuem alta eficiência e estão sendo extensivamente estudadas ativamente (MOEHLECKE; ZANESCO, 2023).

Ao se observar os avanços obtidos nos últimos anos em todos os tipos de células solares, uma tecnologia emerge como a mais interessante, a nanotecnologia. A nanotecnologia consiste em manipular e desenvolver partículas, dispositivos e sistemas onde o tamanho e a forma destes são controladas em escala nanométrica. Um nanômetro (nm) é um metro dividido por um bilhão, ou seja,  $10^{-9}$  m e para fins de percepção desta dimensão, um fio de cabelo tem cerca de 0.1mm de diâmetro, sendo 100.000 vezes maior que um nanômetro (LONGO, 2004). Os

sistemas nano particulados têm se tornado famosos por apresentarem propriedades físico-químicas e eletrônicas de interesse para importantes aplicações (ROCA, 2013).

Um dos compostos que tem atraído a atenção da nanotecnologia é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Isso é devido ao seu amplo espectro de aplicação em áreas como componentes ativos ou que interconectam dispositivos eletrônicos, óptico-eletrônicos, eletroquímicos, aplicações catalíticas, semicondutores de células solares, entre outros (O'REGAN, 1991; WATANABE et al., 2006). É essencial nas células solares sensibilizadas por corante conhecidas como células de Grätzel. Essas células, utilizam uma camada de  $\text{TiO}_2$  nanoporoso como eletrodo o que permite a conversão da luz solar em eletricidade (AGNALDO; *et. al*, 2006). O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é a substância mais largamente utilizada no mundo como pigmento branco e opacificante em pó. Ele é estável quimicamente, e de custo relativamente baixo. O  $\text{TiO}_2$  é frequentemente combinado com outros materiais em fotodetectores, LEDs, fibras ópticas e outros dispositivos fotônicos. Quando exposto à luz ultravioleta, ele pode decompor poluentes orgânicos e purificar água e ar (FLORIANO, 2012).

Esse material pode ser sintetizado por várias técnicas como: a combustão, método sol-gel, síntese hidrotérmica, fase-gasosa, entre outras (VIEIRA, 2015); ele possui alto índice refrativo e apresenta três fases cristalinas: Anatase, Rutilo e Brookita, sendo essa primeira a mais importante cientificamente, pois sua cinética é mais favorável (IVAN *et al.*, 2005).

Estruturas de polímeros condutores também têm sido extensivamente investigados com o intuito de se encontrar os que apresentem melhor resposta em termos de estabilidade térmica, processabilidade, condutividade elétrica e propriedades redox. Surgindo em meados dos anos 80, sob a forma de coberturas para a proteção contra descargas eletrostáticas e contra a interferência eletromagnética (DIAZ; LOGAN, 1980; KOBAYASHI; YONEYAMA; TAMURA, 1984), a PANi se destacou por ser um polímero condutor de fácil síntese. Seu mecanismo de dopagem acontece por meio da protonação da cadeia polimérica e seus derivados são materiais com grande potencial para diversas aplicações (ONMORI; MATTOSO; FARIA, 1998).

Sua estabilidade química em condições ambientais, facilidade de dopagem e polimerização, processabilidade, baixo custo e outras propriedades singulares viabilizam muitas aplicações tecnológicas (MATTOSO, 1996) tais como, Proteção contra corrosão; OLEDs; Produção de filmes e fibras antiestáticos; Metalização de materiais poliméricos; Capacitores; Células solares e até Músculos artificiais (ALMEIDA; FORNARI; LENZ, 2003).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral:

Explorar características morfológicas de filmes baseados na combinação da polianilina / rutilo (dióxido de titânio de baixo custo) associados a diferentes compostos que possam servir de camada ativa em células solares de baixo custo.

### 2.2 Específicos:

Explorar a formação *in-situ* e aderência de filmes de polianilina em superfície de vidro com diferentes compostos.

Explorar a auto-organização destes compostos em substrato de vidro.

Explorar a possível auto-organização de diferentes combinações polianilina-rutilo.

Explorar o comportamento elétrico de filmes mono, bi, e tricamadas.

### 3 JUSTIFICATIVA

A criação de um material fotocondutor baseado em dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e polianilina é uma abordagem interessante quando consideramos a demanda humana energética e custos com a fabricação do material. A energia solar é uma fonte renovável e inesgotável e sua conversão em energia elétrica é de interesse global para reduzir a dependência de combustíveis fósseis, além de mitigar as mudanças climáticas em curso. Materiais como o proposto neste trabalho desempenham um papel crucial em células solares e dispositivos fotovoltaicos contribuindo com a exploração sustentável da luz solar em nosso planeta. O óxido de titânio, na forma Anatase, é bastante utilizado em dispositivos fotovoltaicos devido à sua alta eficiência na conversão de luz solar em eletricidade. Sua estrutura cristalina e *bandgap* (3,2 eV) permitem a geração eficiente de portadores de carga. Ademais, o dióxido de titânio é abundante na crosta terrestre na forma Rutilo (3,0 eV) e relativamente barato, o que torna sua produção em larga escala viável. Já a polianilina é um polímero condutor orgânico que pode ser sintetizado a partir de anilina, um composto de baixo custo. A polianilina é flexível, leve e possui propriedades semicondutoras, devido a conjugação de ligações simples-dupla na sua estrutura quando na forma de esmeraldina (figura 8).

A escolha de materiais de baixo custo e abundantes reduz o impacto ambiental associado à produção de energia. Um material fotocondutor baseado nos compostos em questão pode se mostrar viável para a demanda energética humana, ao mesmo tempo que mantém os custos sob controle. Essa combinação pode impulsionar a eficiência energética e promover nossa transição para fontes de energia mais limpas e acessíveis.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

Células solares baseadas em  $\text{TiO}_2$  não são uma novidade, entretanto o alótropo anatase é preferível atualmente frente ao rutilo dadas algumas propriedades fotocatalíticas e estabilidade em escala nanométrica. De forma análoga, o uso de polianilina como condutor também não é novo, ainda que as iniciativas de combinar a polianilina ao rutilo sejam limitadas na literatura. O material proposto neste trabalho busca explorar propriedades da combinação PANi/ $\text{TiO}_2$  com outros aditivos na tentativa de compor um material fotovoltaico, de fácil preparação na forma de filmes finos, que possa ser usado como camada ativa de células solares ou sensores. Para tanto uma revisão bibliográfica sobre os dois principais compostos deste trabalho se faz necessária.

### 4.1 Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ )

Descoberto pelo mineralogista Reverendo William Gregor, na Inglaterra, em 1791, o elemento recebeu o nome de Titânio. William conseguiu distinguir a presença de um material desconhecido na ilmenita, mas só muitos anos depois, foi redescoberto pelo químico alemão Heinrich Klaproth, na forma de rutilo (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

O  $\text{TiO}_2$  tem seus elétrons excitados quando exposto à radiação UV, gerando, como consequência, radicais reativos livres (radicais hidroxil, superóxidos e um par elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ )) (CHEN; POON, 2009) em sua camada de valência, conferindo a ele um caráter oxidante com capacidade de degradar moléculas orgânicas adsorvidas na superfície. É importante ressaltar que a intensidade dessa propriedade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  depende do conteúdo das fases cristalinas anatase e rutilo, presentes no material (HANAOR; SORRELL, 2011; HENDERSON, 2011).

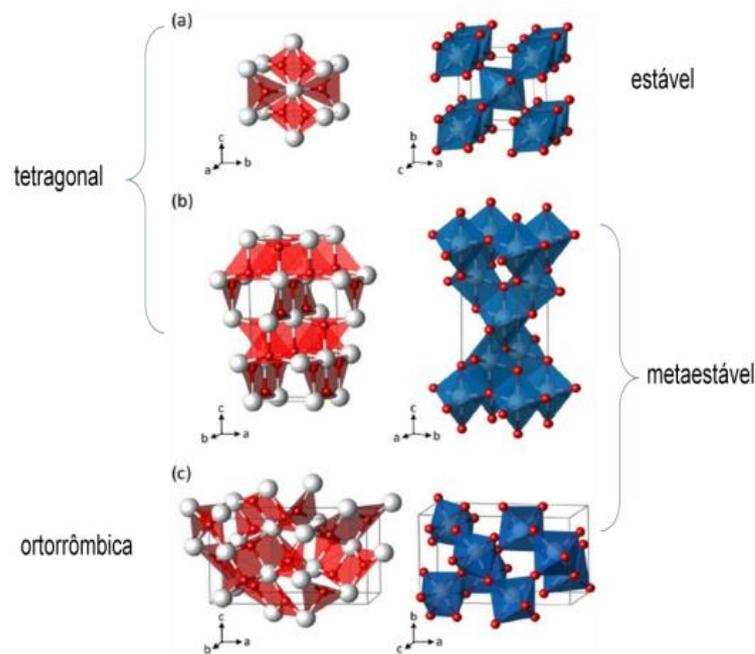
O dióxido de titânio é um dos semicondutores mais usados na fotocatalise e em outras áreas devido a características inerentes ao material (KUBACKA; FERNÁNDEZ-GARCÍA; COLÓN, 2012). Em virtude de sua eficiência quântica estar limitada, devido à absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta, o  $\text{TiO}_2$  é adicionado a uma série de substâncias que potencializam a sua atividade fotocatalítica, formando uma gama de compostos binários e ternários. Dentre esses, os compósitos de  $\text{TiO}_2$  e polianilina (PANi) chamam atenção devido a sinergia existente dessa união e quanto a sua versatilidade na aplicação (HE et al., 2021; TEKIN; BIRHAN; KIZILTAS, 2020; WANG; WANG; LIU, 2020).

#### 4.1.1 Características estruturais

O dióxido de titânio aparece na natureza em três formas cristalinas: Anatase, Rutilo e Brookita e sua coordenação é formada por um átomo de titânio cercado por seis átomos de oxigênio em configuração octaédrica,  $\text{TiO}_6$  (HANAOR; SORRELL, 2011). A diferença entre os dois cristais são as distorções em seu octaedro e a disposição destes.

Na estrutura rutilo é encontrado um empacotamento cúbico de corpo centrado distorcido (NC: Ti = 6 e O = 3) de átomos de oxigênio. Duas das seis ligações Ti-O são ligeiramente mais longas (1,98 Å) do que as outras quatro ligações (1,95 Å). Na estrutura anatase os átomos estão dispostos em filas de ziguezague. Duas das seis ligações Ti-O são mais longas do que as outras quatro ligações (1,96 Å; 1,94 Å). Logo, cada octaedro do rutilo está em contato com outros 10 octaedros vizinhos, enquanto para anatase, cada octaedro está em contato com 8 vizinhos (SILVESTRI, 2015). A Figura 1 representa as diferentes formas cristalinas para o  $\text{TiO}_2$ .

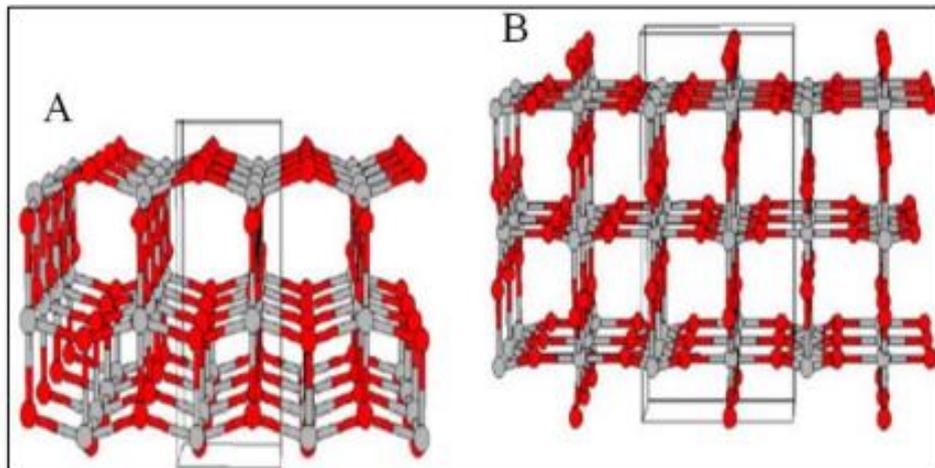
**Figura 1:** Representação das estruturas (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita.



Fonte: LANDMANN; RAULS; SCHMIDT, 2012.

A Figura 2 mostra as diferenças nas interações Ti-O nas estruturas cristalinas da anatase e do rutilo. De acordo com Diebold, 2003; Zhao et al., 2008, “Os átomos de O estão cercados por três átomos de Ti em uma geometria planar, assim a hibridização do átomo de O em  $sp^2$  forma três ligações sigma- $\sigma$  ( $p_x$ ,  $p_y$  e  $s$ ) no plano e uma ligação  $\pi$  ( $p_z$ ) perpendicular ao plano”. Esta geometria estrutural provoca um desdobramento no campo cristalino nos orbitais  $d$  em dois conjuntos de orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$ .

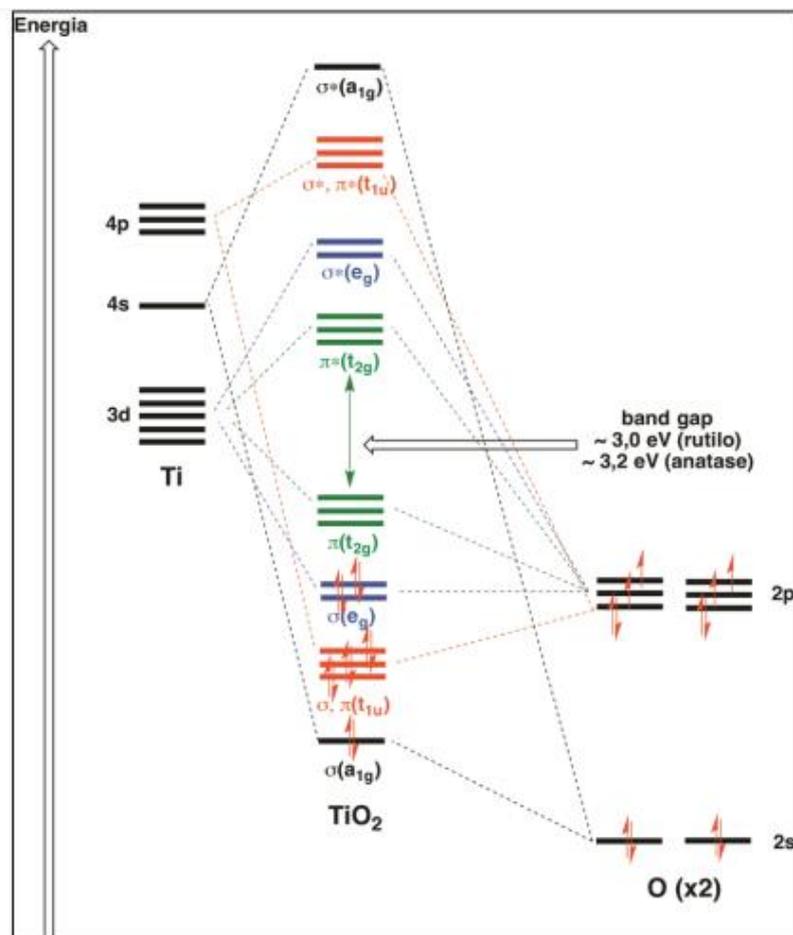
**Figura 2:** Estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub> anatase (A) e rutilo (B). Os íons de titânio estão representados em cinza e os íons de oxigênio em vermelho.



Fonte: GUPTA; TRIPATHI, 2011.

Ainda segundo Zhao et al. (2008), os orbitais  $d$  ( $x^2$  e  $y^2$ ) apontam diretamente para o átomo de oxigênio e formam ligações tipo  $\sigma$  como mostra a figura 3.

**Figura 3:** Diagrama de nível de energia do TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de ZHAO et al., 2008.

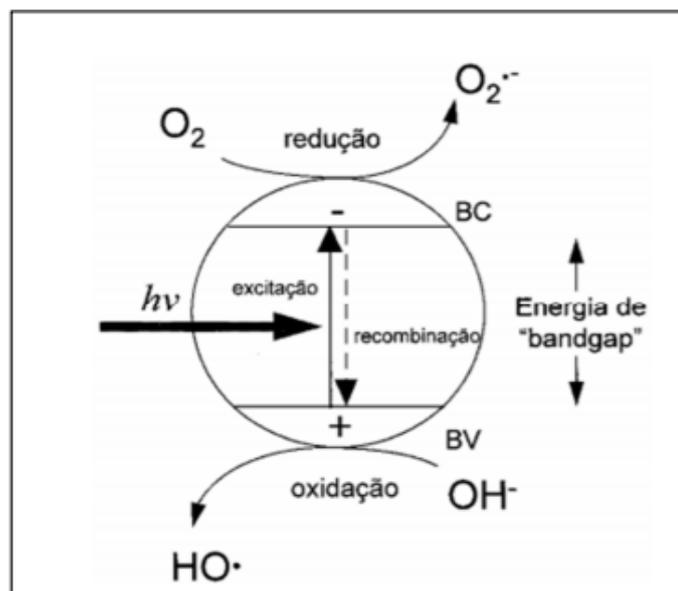
A nuvem eletrônica desses dois orbitais é repelida fortemente pelos elétrons dos oxigênios coordenados, o que caracteriza um aumento de energia. Os outros orbitais  $d$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$ ) formam ligações  $\pi$  com os oxigênios. A força repulsiva entre  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$  e ligantes de oxigênio é fraca, levando a uma redução da energia para os orbitais. Os orbitais 3d, 4s e 4p do Ti estão linearmente combinados com os orbitais 2s e 2p do átomo de oxigênio.

Segundo Fujishima, Rao e Tryk (2000), a banda de valência do dióxido de titânio é composta pelo orbital 2p do oxigênio, enquanto a banda de condução é composta pelo orbital 3d do titânio. Quando rutilo e anatase são irradiados com luz de 413 nm e 388 nm, respectivamente, os elétrons da banda de valência são excitados à banda de condução. Ao mesmo tempo lacunas são criadas, e correspondem ao número de elétrons que foram excitados para a banda de condução.

#### 4.1.2 Propriedades fotocatalíticas

A fase do  $\text{TiO}_2$  que possui maior interesse na aplicação em fotocatalise é a anatase por ser mais estável termodinamicamente como nanopartícula em dimensões menores que 11 nm (PEREIRA, 2010; VIANA, 2011). O mecanismo de fotocatalise do  $\text{TiO}_2$  consiste na aplicação de luz UV, fornecendo energia para o átomo, promovendo a excitação do elétron que se desloca da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A energia necessária para que ocorra esse deslocamento é chamada de energia proibida (band-gap) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A Figura 4 ilustra de maneira genérica o mecanismo de fotocatalise do  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 4:** Mecanismo de foto catalise heterogênea.



Fonte: (NOGUEIRA; JARDIM, 1998)



A polianilina foi polimerizada pela primeira vez há, aproximadamente, 140 anos, quando Letheby, em 1862, observou a presença de um produto da oxidação eletroquímica da anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) cuja cor alterava-se quando submetido a diferentes tratamentos de pH.

A polianilina apresenta facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo do monômero de síntese, alta condutividade elétrica (o cobre possui condutividade elétrica de  $10^5$  S.cm<sup>-1</sup> e, para a polianilina, em escala laboratorial, já se obteve  $10^4$  S.cm<sup>-1</sup>), além de boa estabilidade química e ambiental. No entanto, são encontrados alguns obstáculos em relação ao processamento da polianilina devido a sua baixa estabilidade térmica, infusibilidade e baixa solubilidade em solventes comuns (WESSLING, 1997).

#### *4.2.1 Síntese da Polianilina*

A polianilina pode ser obtida por duas formas: a química e a eletroquímica. Na forma química, obtém-se um pó verde de elevado peso molecular, alta pureza e em grandes quantidades, sendo o método mais indicado para o estudo das propriedades da polianilina. Já na síntese eletroquímica, as quantidades de produto obtido são menores e na forma de reticulados poliméricos interpenetrantes (ALMEIDA; FORNARI; LENZ, 2003; MATTOSO, 1996).

Na síntese química da polianilina, é necessária a oxidação dos monômeros de anilina, sendo dois dos agentes mais utilizados:  $(NH_4)_2S_2O_8$  (persulfato de amônio) e  $FeCl_3$  (cloreto de ferro (III)). Outros agentes oxidantes menos utilizados são  $MnO_2$  (dióxido de manganês),  $H_2O_2$  (peróxido de hidrogênio) e  $K_2Cr_2O_7$  (dicromato de potássio). O pH do meio reacional varia entre 0 e 2, uma vez que é comum a dissolução dos reagentes em soluções de ácidos como HCl (ácido clorídrico),  $H_2SO_4$  (ácido sulfúrico) ou  $HClO_4$  (ácido perclórico). Caso seja necessário ou desejado realizar a desdopagem da polianilina obtida, basta colocá-la em contato com soluções alcalinas, como, NaOH (hidróxido de sódio) ou  $NH_4OH$  (hidróxido de amônio), o que diminui significativamente sua condutividade. Isso mostra uma forte dependência entre o pH e a condutividade da polianilina, alterando também, seus estados de oxidação (FAEZ et al., 2001; MATTOSO, 1996; MOLAPO et al., 2012).

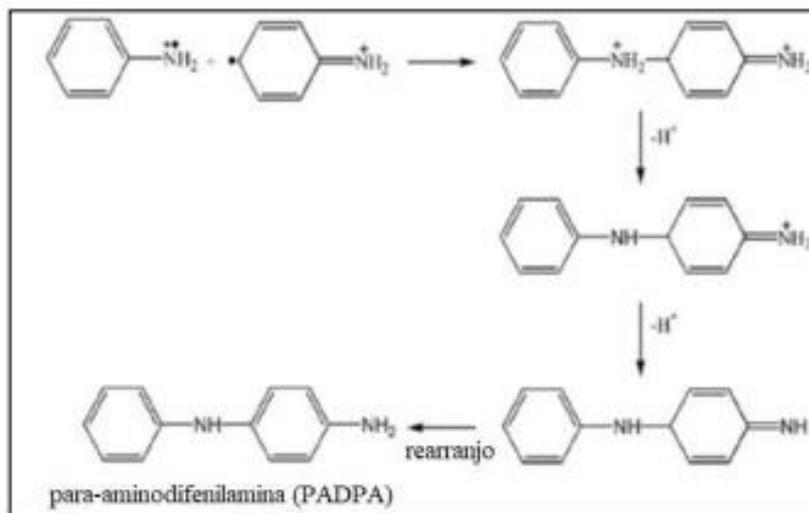
Já a síntese eletroquímica da polianilina gera filmes finos e poliméricos que aderem à superfície do eletrodo de trabalho, sendo, portanto, muito semelhante à eletrodeposição de metais em banhos eletrolíticos. Essa rota sintética pode ser executada de três formas distintas: método galvânico com aplicação de corrente constante, potenciostático com potencial elétrico constante e potenciodinâmico, no qual o potencial varia com o tempo. Todas as técnicas eletroquímicas de síntese requerem um eletrodo de trabalho (composto, na maioria dos casos,

de platina), um eletrodo auxiliar e um terceiro de referência, geralmente um eletrodo de calomelano saturado. “Outras técnicas de síntese também citadas na literatura são a polimerização por plasma, polimerização autocatalítica e polimerização de emulsão inversa” (BAVANE, 2014; MEDEIROS et al., 2012).

Quando se trata da síntese química, a oxidação da polianilina em meio ácido é a técnica mais comum para obtenção do polímero, o que envolve algumas etapas e reações com subprodutos. No mecanismo de reação, é certo que o pH é o fator mais importante para síntese da polianilina em sua forma condutora, devendo ser abaixo de 2,5. Sob essas condições, ocorre uma polimerização em cadeia que se inicia com a formação do cátion radical anilina (SAPURINA; STEJSKAL, 2008; BAVANE, 2014).

Na sequência do mecanismo reacional, o radical catiônico formado, em meio ácido, reage com a segunda estrutura de ressonância mostrada na Figura 9, ocasionando a formação do dímero para-aminodifenilamina ou PADPA, conforme ilustra a Figura 6 (BAVANE, 2014).

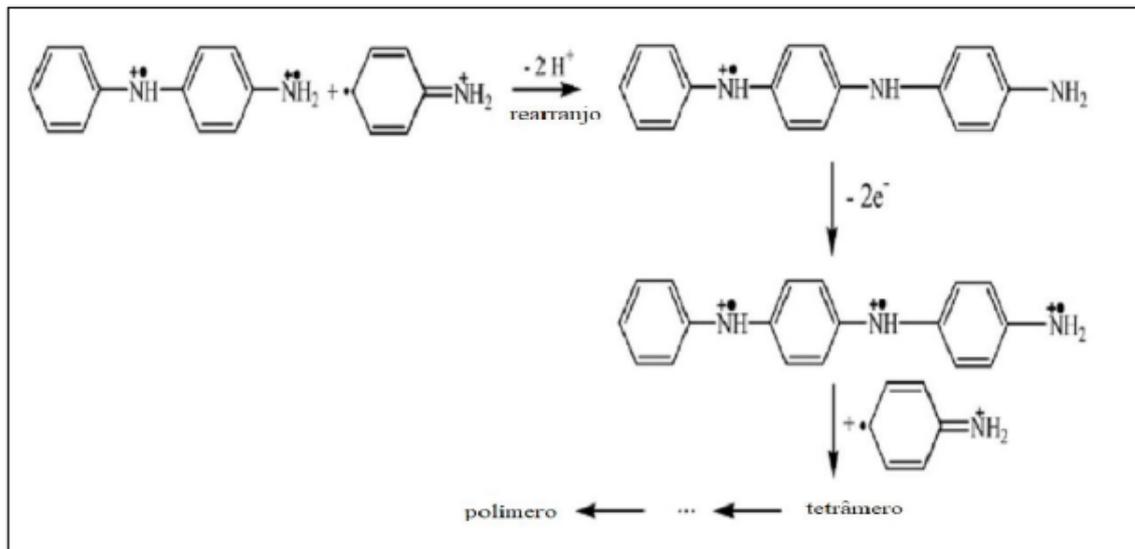
**Figura 6:** Formação do dímero PADPA.



Fonte: adaptado de BAVANE, 2014.

Por fim, o dímero PADPA formado é oxidado e convertido em um cátion, fazendo a reação tomar um dos dois possíveis caminhos: o dímero pode atacar o monômero catiônico da segunda estrutura de ressonância mostrada na Figura 7, o que gera um trímero, ou pode reagir da mesma forma com outro dímero para dar origem a um tetrâmero. Com a repetição dessa reação ocorre a formação do polímero da polianilina (BAVANE, 2014).

**Figura 7:** Reações sucessivas da formação da polianilina.



Fonte: adaptado de BAVANE, 2014.

#### 4.2.2 Estados de oxidação da polianilina

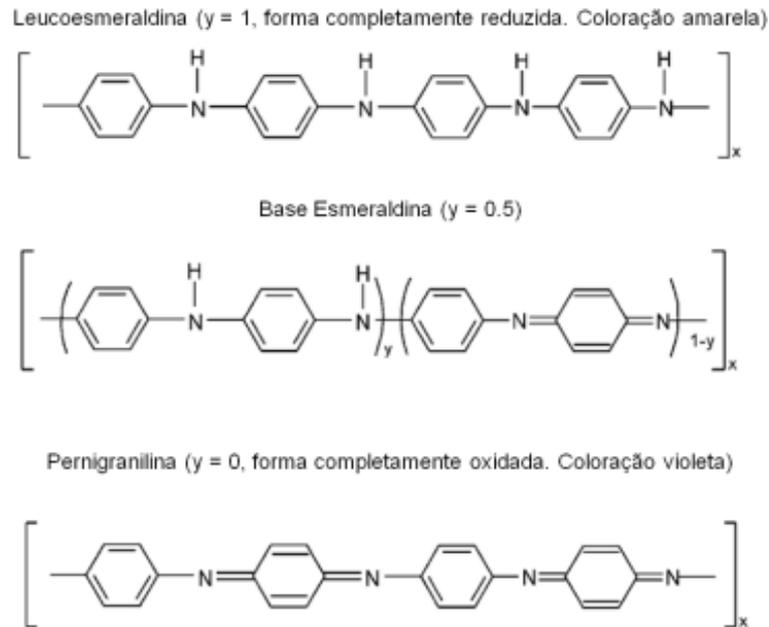
A polianilina existe em vários estados de oxidação caracterizados pela proporção das iminas e aminas. A composição química da polianilina não dopada é composta por  $y$  unidades de espécies não reduzidas e de  $(1-y)$  unidades de espécies oxidadas. Sendo assim, quanto mais próximo de zero está o valor de  $y$ , mais oxidada está a polianilina, e quanto mais próximo de 1, mais reduzido se encontra o polímero (FOCKE; WNEK; WEI, 1987; JANDIG, 2014).

Os diferentes graus de oxidação da polianilina são conhecidos pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando  $y$  assume os valores 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0 respectivamente (MATTOSO, 1996; MACDIARMID, 1997; SANCHES, 2011; PUD, 2003). Na Figura 8, são exibidas as principais formas da polianilina.

A partir do processo de dopagem por protonação (representado na figura 9), na forma base esmeraldina, a polianilina reage com ácidos resultando na forma condutora sal esmeraldina. É interessante mencionar que este material protonado não perde condutividade por longo tempo exposto ao ar e a protonação é reversível (desprotonação) por tratamento com solução aquosa básica (MATTOSO, 1996).

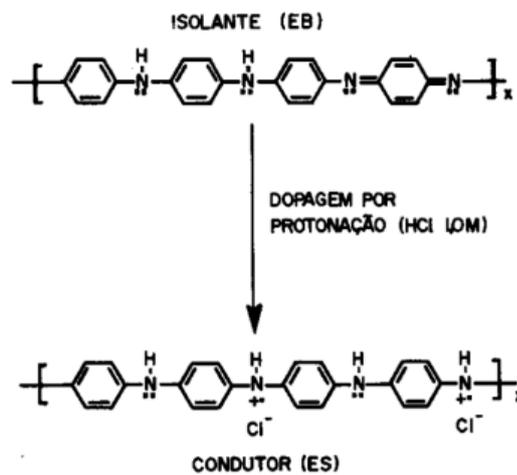
Vale lembrar que, no estado de sal de esmeraldina, a polianilina pode variar a cor conforme o pH, efeito conhecido como eletrocromismo.

**Figura 8:** Principais estados de oxidação da polianilina.



Fonte: adaptado de JANDIG, 2014.

**Figura 9:** Exemplo de esquema da formação da banda de condução polarônica em polianilina tratada com solução aquosa de ácido clorídrico (1,0M). EB = base esmeraldina; ES = sal de hidrocloreto de esmeraldina.



Fonte: MATTOSO, 1996.

#### 4.2.3 Aplicações da polianilina

Devido à alta versatilidade desse polímero, não param de crescer os estudos e as aplicações dele no mercado, seja na forma pura ou combinada a outros materiais. As primeiras aplicações comerciais datam de meados da década de 1980 e apareceram sob a forma de coberturas para a proteção contra descargas eletrostáticas e contra a interferência

eletromagnética (DIAZ; LOGAN, 1980; KOBAYASHI; YONEYAMA; TAMURA, 1984). Desde então, inúmeras formas de uso da polianilina vêm sendo estudadas, gerando patentes e publicações no meio científico. Algumas das formas são: Proteção contra radiações eletromagnéticas (absorção e blindagem); Proteção contra corrosão; OLEDs; Produção de filmes e fibras antiestáticos; Metalização de materiais poliméricos; Capacitores; Células solares e até Músculos artificiais (ALMEIDA; FORNARI; LENZ, 2003).

## 5 METODOLOGIA

Com a intenção de responder se um filme fino baseado em polianilina e aditivos poderia aderir a uma superfície de vidro, foi executado o experimento de adesão do filme. A fim de caracterizar os filmes de polianilina e as influências dos aditivos nestes filmes, foi executado o experimento de caracterização morfológica dos reagentes por microscopia ótica. O terceiro experimento trata da caracterização morfológica dos filmes obtidos para a Polianilina quando em contato com cada um dos aditivos do experimento anterior.

O óxido de titânio utilizado foi comercial (mercadolivre). O  $\text{TiO}_2$  foi peneirado no agitador de peneiras, na última peneira, de 170 Mesh. A unidade "Mesh" é definida como o número de aberturas presentes em uma polegada linear. As partículas peneiradas têm cerca de 90  $\mu\text{m}$  (mícrons) ou 0,09 mm. A suspensão de  $\text{TiO}_2$  utilizada é composta por 1% (m/v) de  $\text{TiO}_2$  sólido, disperso em uma solução 10% de acrilamida em isopropanol.

A anilina utilizada foi Anilina Neon de pureza 99,5%, na forma de solução 1M em HCl 1M em água, compondo o que se chama de solução de sal de anilina (SSA). Esta solução é translúcida e quando seca produz o sal de anilina, sólido cristalino.

### 5.1 Testes de aderência dos filmes de polianilina

Estes testes buscaram analisar qualitativamente a aderência do filme polimérico em superfície de vidro, tratada e sem tratamento, quando submetidos a lavagem em água corrente. Lâminas de microscopia foram numeradas de 1 a 7 e as três primeiras foram tratadas por abrasão com palha de aço a fim de deixar a superfície do vidro fosca. Cada reagente foi adicionado em uma lâmina de microscopia, em volume de 25  $\mu\text{L}$  (microlitros) com o auxílio de uma micropipeta resultando nas amostras exibidas na tabela 1.

Neste experimento, o  $\text{TiO}_2$  foi suspenso em solução aquosa de ácido fórmico e hidróxido de amônio, apenas para observação da aderência dos filmes quando da mudança de pH. O  $\text{MnO}_2$ , um agente polimerizador da SSA que leva à forma esmeraldina, foi adicionado para averiguar a aderência do filme nesse estado de oxidação.

**Tabela 1: Testes de aderência do SSA em diferentes meios, em lâminas lisas e raspadas.**

Lâmina	Superfície	Composição do filme
1	Tratada	SSA
2	Tratada	SSA + $\text{MnO}_2$ sólido
3	Tratada	SSA + $\text{TiO}_2$ em Ácido Fórmico
4	Sem Tratamento	SSA

5	Sem Tratamento	SSA + MnO <sub>2</sub> sólido
6	Sem Tratamento	SSA + TiO <sub>2</sub> em Ácido Fórmico
7	Sem Tratamento	SSA + TiO <sub>2</sub> em NH <sub>4</sub> OH

Fonte: A Autora, 2024.

A suspensão de TiO<sub>2</sub> em ácido fórmico foi preparada utilizando 10 mL do ácido e 0,1g de dióxido de titânio peneirado. Logo após, preparou-se uma solução de 1 mol.L<sup>-1</sup> de HCl 37%. Depois de pronta, a solução de HCl obtida foi usada para preparar outra solução, essa por sua vez, contendo anilina: 10 mL da solução do ácido adicionado a massa necessária de anilina para o preparo, resultando em uma solução de HCl e anilina a 0,01 mol.L<sup>-1</sup>.

### 5.2 Morfologia dos filmes dos reagentes individuais

A caracterização morfológica dos filmes foi realizada por microscopia ótica em um microscópio utilizando aumentos de 4x, 10x e 40x. Para composição dos filmes foram utilizados 25 µL de solução dos reagentes e aditivos e a secagem em temperatura ambiente e em estufa por 30 minutos em 60°C. Os filmes foram depositados em lâminas de microscopia lisas e limpas com etanol 70%. Neste experimento foram preparadas também as soluções de acrilamida 10% em isopropanol, hidroquinona 1% em água, dicromato de potássio 0,01M em água, suspensão 1% de TiO<sub>2</sub> na solução de acrilamida e cloreto de polianilina 10% na solução de hidroquinona. A tabela 2 descreve as amostras preparadas.

**Tabela 2: Dados das lâminas separadas para o segundo experimento**

Lâmina (Figura)	Substância	Secagem
1 (10 a,b,c)	Acrilamida/Isopropanol.	ambiente
2 (11 a,b,c)	SSA	ambiente
3 (12 a,b,c)	Hidroquinona	ambiente
4 (13 a,b,c)	Ácido Clorídrico	ambiente
5 (14 a,b,c)	Suspensão de TiO <sub>2</sub> /Acrilamida/Isop.	ambiente
6 (15 a,b,c,)	Dicromato de Potássio	ambiente
7 (10 d,e,f)	Acrilamida/Isopropanol.	Estufa
8 (11 d,e,f)	SSA	Estufa
9 (12 d,e,f)	Hidroquinona	Estufa
10 (13 d,e,f)	Ácido Clorídrico	Estufa
11 (14 d,e,f)	Suspensão de TiO <sub>2</sub> /Acrilamida/Isop.	Estufa

12 (15 d,e,f)	Dicromato de Potássio	Estufa
13 (16 a,b,c)	Polianilina + Hidroquinona	ambiente
14 (16 d,e,f)	Polianilina + Hidroquinona	Estufa

Fonte: A Autora.

### 5.3 Morfologia dos filmes com reagentes combinados

Este experimento busca explorar as diferentes combinações entre o sal de anilina e os aditivos a fim de caracterizar por microscopia ótica os filmes resultantes quanto à sua morfologia utilizando o mesmo procedimento de composição e secagem do experimento anterior. As lâminas com seus respectivos filmes foram agora numeradas de 16 a 30 conforme os reagentes utilizados e forma de secagem, permitindo compilar a tabela 3.

**Tabela 3: dados das lâminas separadas para o terceiro experimento**

Lâmina (Figura)	Substância	Secagem
15 (17 a,b,c)	Polianilina + HCl	ambiente
16 (18 a,b,c)	Polianilina + Suspensão de TiO <sub>2</sub>	ambiente
17 (19 a,b,c)	Polianilina + Dicromato de Potássio	ambiente
18 (20 a,b,c)	Hidroquinona + Dicromato de Potássio	ambiente
19 (21 a,b,c)	Hidroquinona + HCl	ambiente
20 (22 a,b,c)	Hidroquinona + Suspensão de TiO <sub>2</sub>	ambiente
21 (23 a,b,c)	Polianilina + Acrilamida/Isop.	ambiente
22 (17 d,e,f)	Polianilina + HCl	Estufa
23 (18 d,e,f)	Polianilina + Suspensão de TiO <sub>2</sub>	Estufa
24 (19 d,e,f)	Polianilina + Dicromato de Potássio	Estufa
25 (20 d,e,f)	Hidroquinona + Dicromato de Potássio	Estufa
26 (21 d,e,f)	Hidroquinona + HCl	Estufa
27 (22 d,e,f)	Hidroquinona + Suspensão de TiO <sub>2</sub>	Estufa
28 (23 d,e,f)	Polianilina + Acrilamida/Isop.	Estufa
29 (24 a,b,c)	Hidroquinona + Acrilamida/Isop.	ambiente
30 (24 d,e,f)	Hidroquinona + Acrilamida/Isop.	Estufa

Fonte: A Autora, 2024.

#### **5.4 Propriedades elétricas de filmes mono, bi e tricamadas**

Neste experimento foram preparados filmes multicamadas posteriormente caracterizados pelo seu comportamento elétrico. Foram utilizados dois processos para deposição das camadas a fim de entender como a secagem afetaria o comportamento do material final.

Todos os filmes foram submetidos secagem em estufa, a uma temperatura constante de 60°C por 30 minutos, de duas formas distintas; (1) todas as soluções são adicionadas em volume de 25 µl e a amostra é seca ao final e (2) inicialmente a esmeraldina é obtida pela reação da SSA com o dicromato e o filme passa por uma primeira secagem, antes de receber a suspensão de TiO<sub>2</sub> e ser submetido a nova secagem. Para os filmes bi e tri camadas este procedimento se repete 2 e 3 vezes.

As soluções de sal de anilina e dicromato de potássio foram de mesma concentração dos experimentos anteriores e a suspensão de rutilo foi feita em teores de 1, 2 e 4% em peso em acrilamida 10% em isopropanol. Para as amostras com teor de rutilo em 1% foram preparados filmes mono, bi e tri camadas. Para os teores de 2 e 4% em rutilo foram preparados filmes mono e bicamadas. As amostras seguem a seguinte nomenclatura [número de camadas]+[tipo de secagem]+[teor de rutilo], assim o filme monocamada seco pelo método 1 com 2% de rutilo é chamado de amostra M12, por exemplo.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

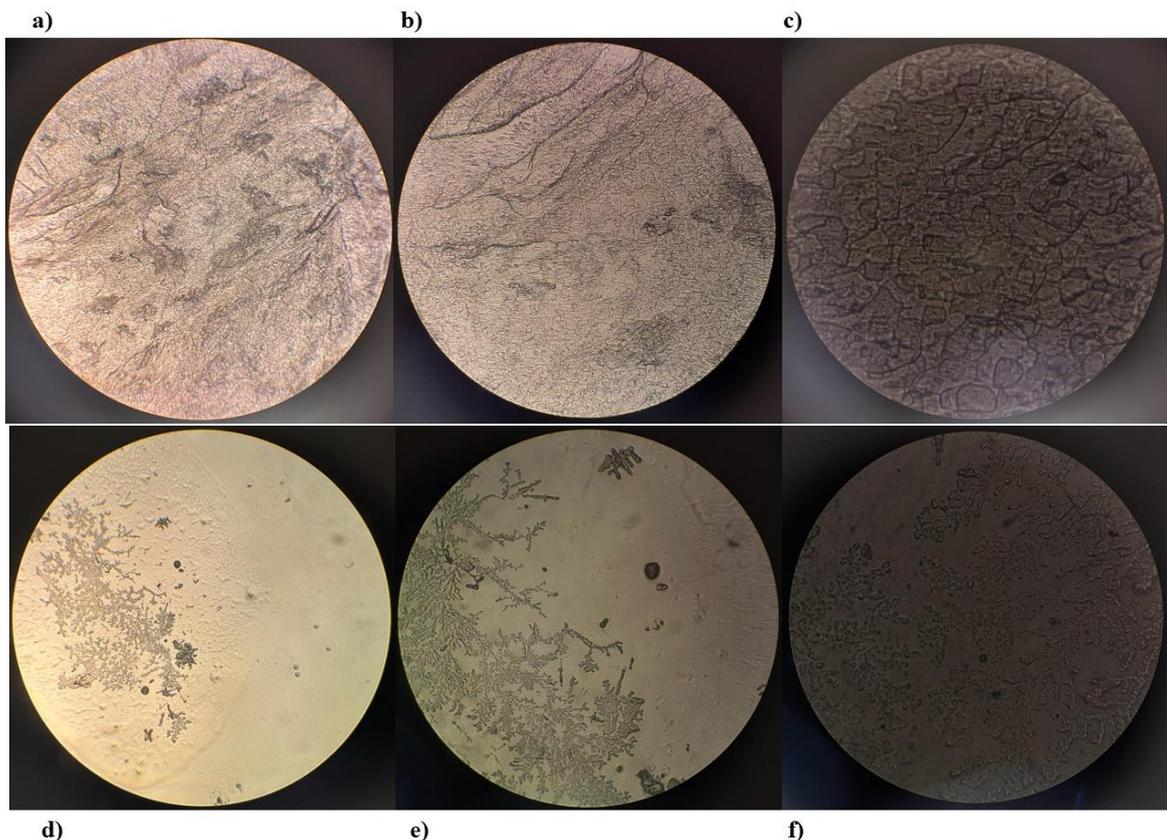
### 6.1 Testes de aderência dos filmes de polianilina

O primeiro experimento foi realizado apenas para verificar a resistência do filme em diferentes superfícies: uma era tratada e outra não. No entanto, não foram observadas diferenças nos testes. Tanto a lâmina com superfície tratada, quanto a de superfície não tratada, não alteraram a resistência dos filmes fabricados: quando o filme era lavado ou exposto à água corrente, ele se desfazia. Portanto, os testes seguintes foram realizados todos em superfícies sem tratamento.

### 6.2 Morfologia dos filmes dos reagentes individuais

Os filmes obtidos pela deposição e secagem dos reagentes separadamente, em temperatura ambiente e em estufa, foram analisados por microscopia ótica permitindo conhecer sua estrutura antes das combinações executadas no experimento 3. As características dos filmes são descritas abaixo, permitindo observar diferenças entre a secagem ambiente e em estufa para estas amostras.

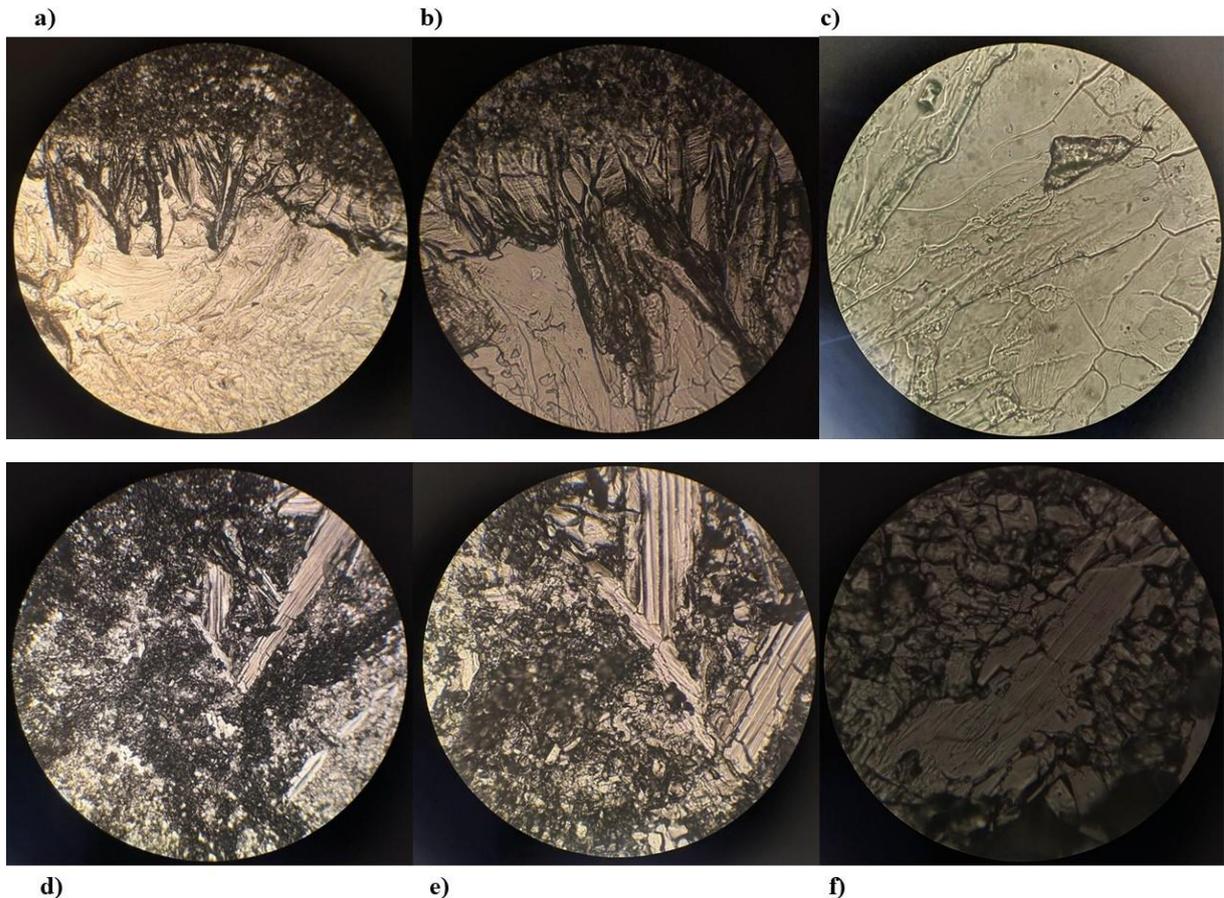
**Figura 10:** Acrilamida em Isopropanol secos a temperatura ambiente (lâmina 1 - a,b,c) e em estufa (lâmina 7 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente.



Fonte: A Autora, 2024.

Na Figura 10 é notável a distinção da organização estrutural da acrilamida em álcool isopropílico, quando seca a temperatura ambiente e na estufa. A dispersão dos dois reagentes é bem mais aparente em a, b e c, levando à impressão de formação de um gel, enquanto na secagem em estufa é possível notar a formação de um aglomerado no centro da gota.

**Figura 11:** SSA seca a temperatura ambiente (lâmina 2 - a,b,c) e em estufa (lâmina 8 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente.



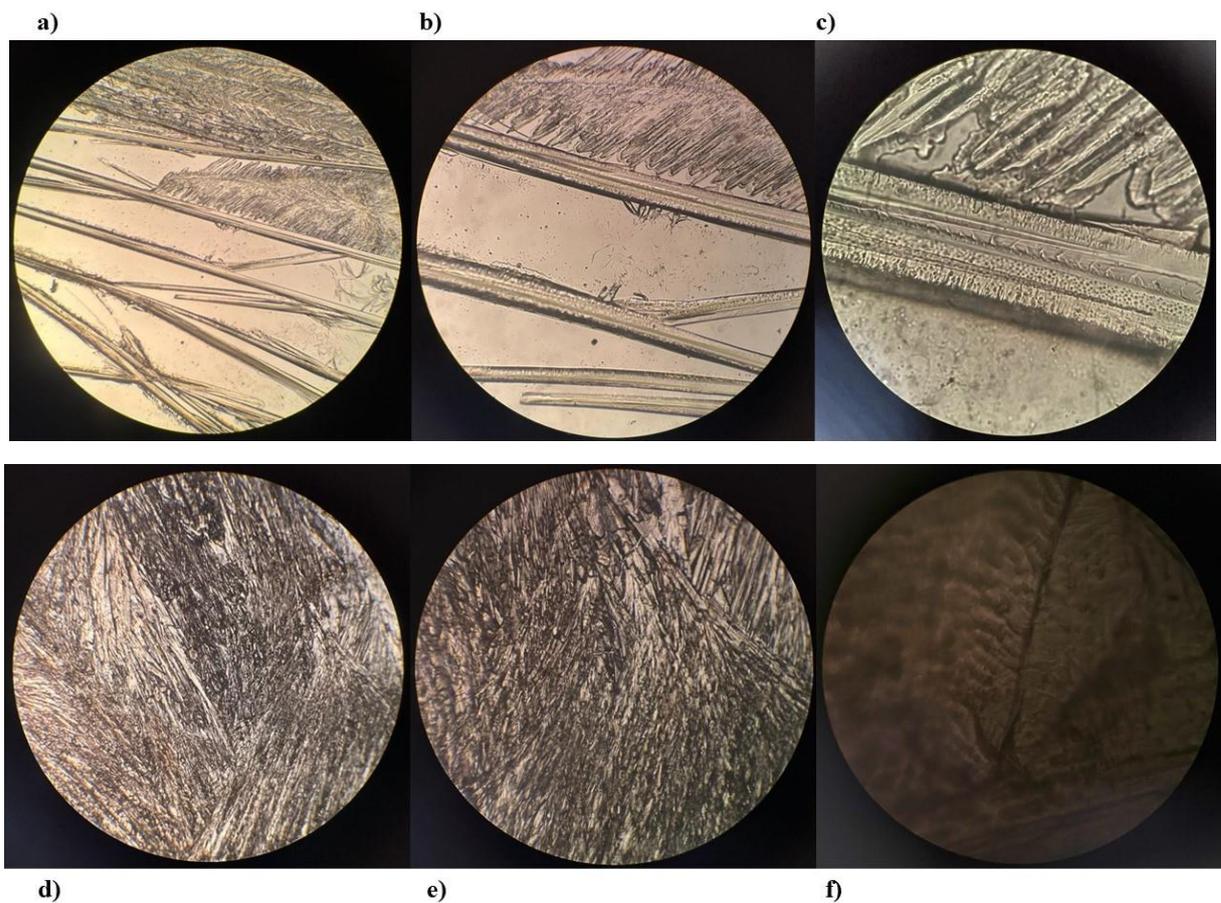
Fonte: A Autora, 2024.

A secagem do cloreto de polianilina mostra que quando executada em temperatura ambiente promove a perda de água lenta e aumento da concentração do cloreto, levando à formação de esmeraldina de maneira mais dispersa, ainda que cristais do sal e aglomerados do polímero sejam majoritários na mistura final. Quando seca a 60 °C os filmes mostram a formação mais acentuada de aglomerados do polímero e cristais de sal de anilina que não puderam chegar à forma de esmeraldina.

A Figura 12 exhibe as estruturas dos filmes obtidos para a solução de hidroquinona e permite perceber diferenças na estrutura da hidroquinona quando se altera o método de secagem. Quando realizada a temperatura ambiente (a, b, c), há uma mistura de estruturas

formadas: algo semelhante a longos cristais lineares intercalados com pequenos cristalitos. Já na secagem na estufa (d, e, f), não é possível identificar grandes cristais lineares, tão nítidos quanto nas imagens a, b e c, apenas a estrutura semelhante a uma folhagem, que também pode ser descrita como a junção de muitos cristalitos bem pequenos e de espessura bem menores depositados no vidro.

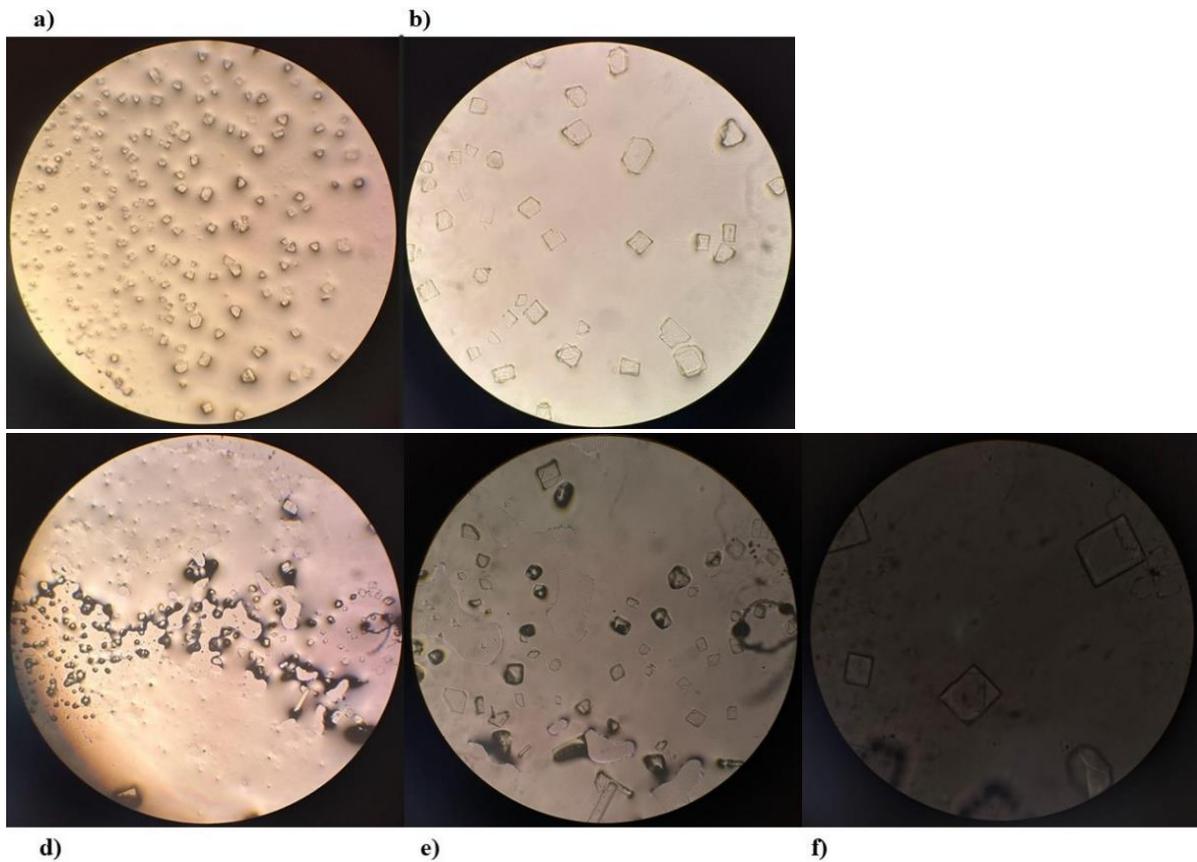
**Figura 12:** Hidroquinona seca a temperatura ambiente (lâmina 3 - a,b,c) e em estufa (lâmina 9 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente.



Fonte: A Autora, 2024.

A Figura 13, referente a secagem da solução de Ácido Clorídrico, mostra a formação de cubos, alguns de forma bem definida, outros nem tanto. Na secagem feita na estufa, é possível observar que os cubos ficaram mais bem distribuídos e de maneira mais uniforme do que os que secaram naturalmente. A Figura sugere alguma contaminação do reagente provavelmente oriunda de algum cloreto metálico.

**Figura 13:** HCl seco a temperatura ambiente (lâmina 4 - a,b) e em estufa (lâmina 10 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente.

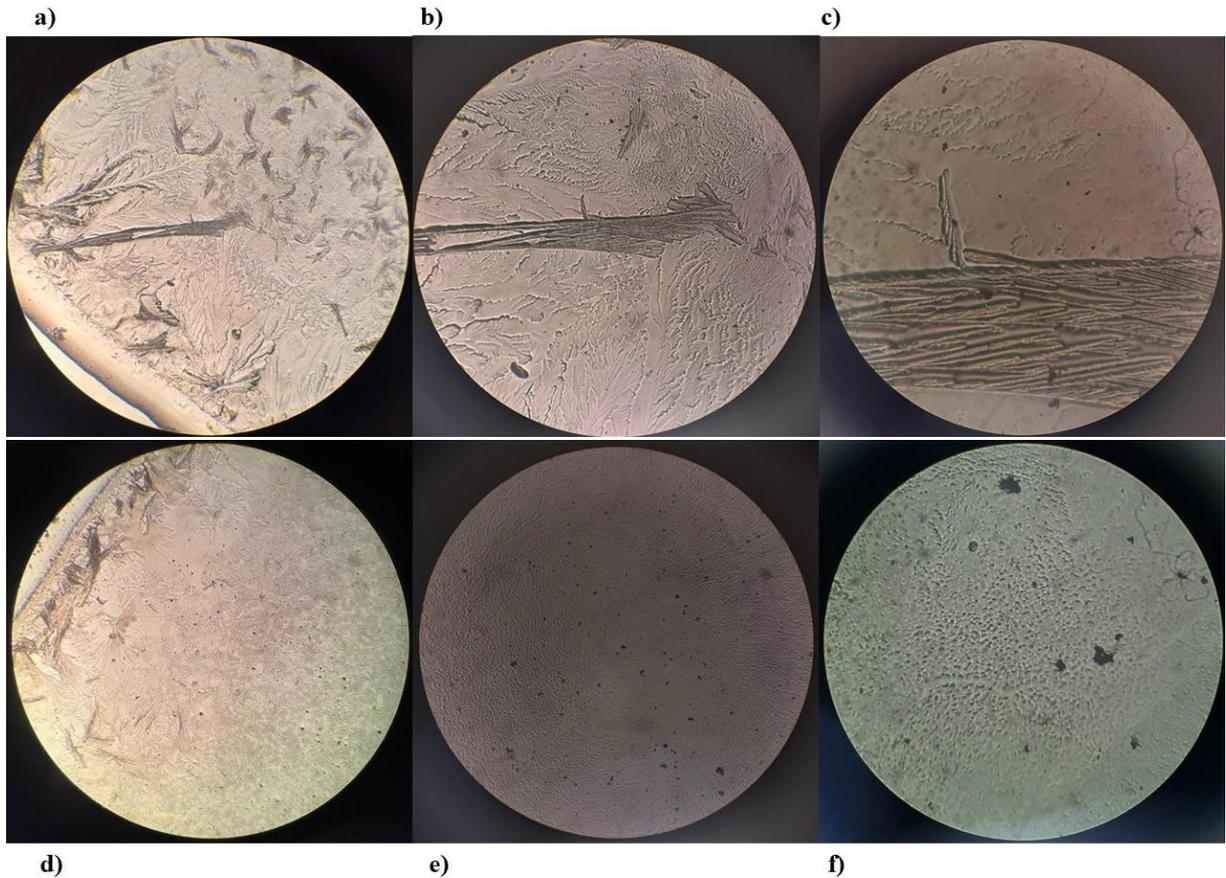


Fonte: A Autora, 2024.

Na figura 14 é possível observar a influência do  $\text{TiO}_2$  na organização da acrilamida frente à evaporação ambiente e em estufa. Ao contrário da formação de um gel de acrilamida, em temperatura ambiente o  $\text{TiO}_2$  direciona a formação de pequenos tubos organizados lateralmente em pontos específicos da lâmina o que sugere que partículas de  $\text{TiO}_2$  estão a servir de sementes para o crescimento dos micro tubos.

Na secagem em estufa observou-se a formação das mesmas estruturas na borda da gota, entretanto observou-se a formação do gel de acrilamida levando a uma boa dispersão do  $\text{TiO}_2$  na superfície, notados pelos pontos pretos nas imagens e a ausência de aglomerados de acrilamida como vistos na Figura 10 (d,e,f).

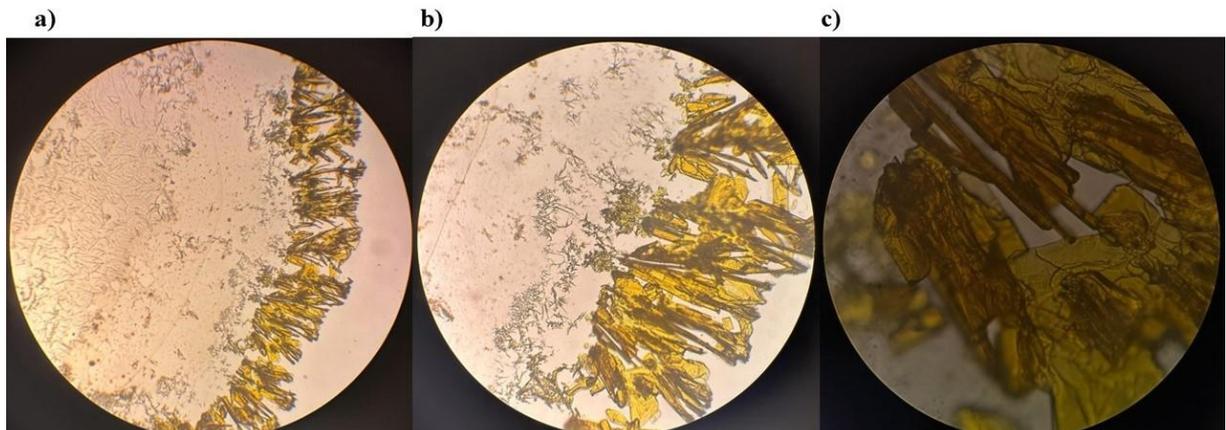
**Figura 14:** Suspensão de  $\text{TiO}_2$  seca a temperatura ambiente (lâmina 5 - a,b,c) e em estufa (lâmina 11 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente.

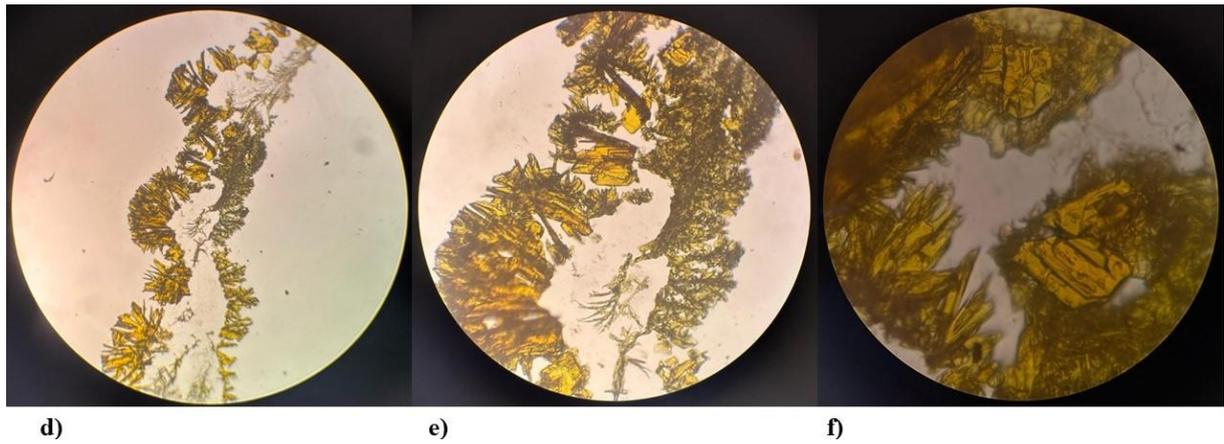


Fonte: A Autora, 2024.

A Figura 15 mostra a evaporação de solução de dicromato de potássio 0,1M em lâmina de vidro. As secagens em estufa e ambiente não mostram grandes variações, mas a cristalização do sal na borda de gota conforme o solvente evapora.

**Figura 15:**  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  seco a temperatura ambiente (lâmina 6 - a,b,c) e em estufa (lâmina 12 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente.





d)

e)

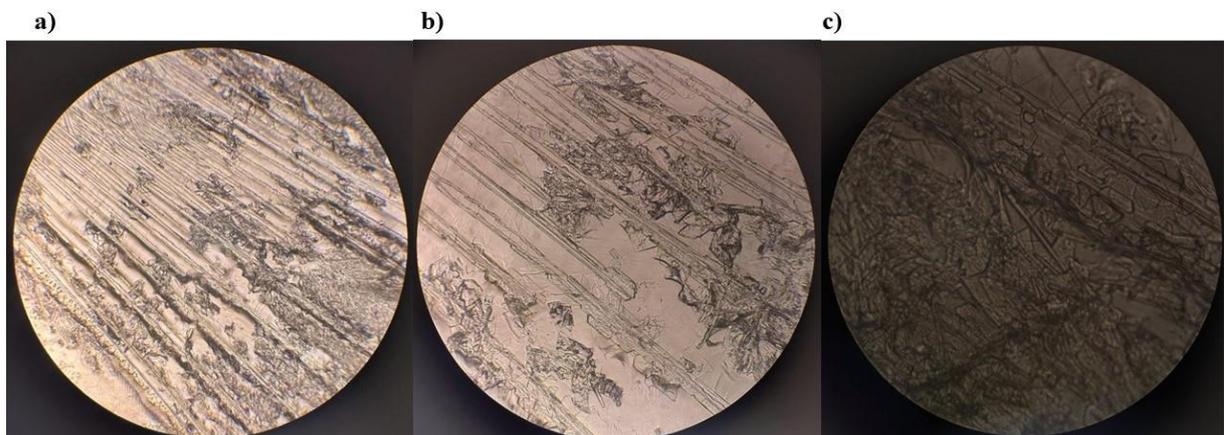
f)

Fonte: A Autora, 2024.

Por sua vez, as imagens referentes às lâminas contendo hidroquinona e PANi juntas (Figura 16), revelam estruturas bem distintas quando se altera o modo de secagem. Em temperatura ambiente (a, b, c), a polianilina praticamente se separou da hidroquinona, o que demonstra um caráter repulsivo entre elas. Nas imagens foram registradas a área de maior interação das duas substâncias. Nota-se a formação dos tubos padronizados, característica da hidroquinona quando seca, e o aglomerado de algo parecido com cristais, referentes à PANi.

Já na estufa (d, e, f), esses componentes se comportaram de maneira um pouco diferente. As manchas escuras nas imagens, são os aglomerados de polianilina, mas há também tubos extremamente finos, quase como fios, advindos da reorganização estrutural da hidroquinona. A junção dessas substâncias conferiu à gota um caráter padronizado, semelhante a uma estampa zebraada.

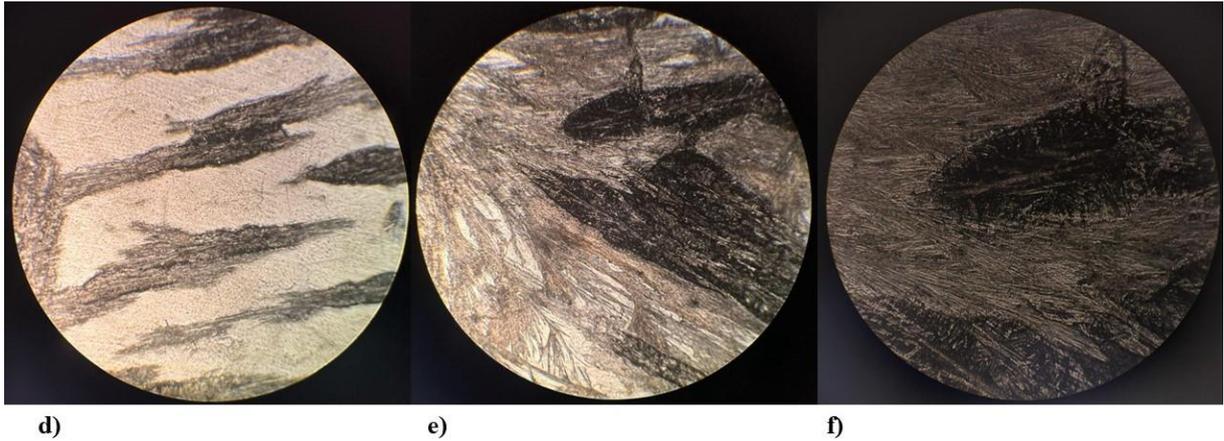
**Figura 16:** SSA e Hidroquinona a temperatura ambiente (lâmina 13 - a,b,c) e em estufa (lâmina 14 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente.



a)

b)

c)



d)

e)

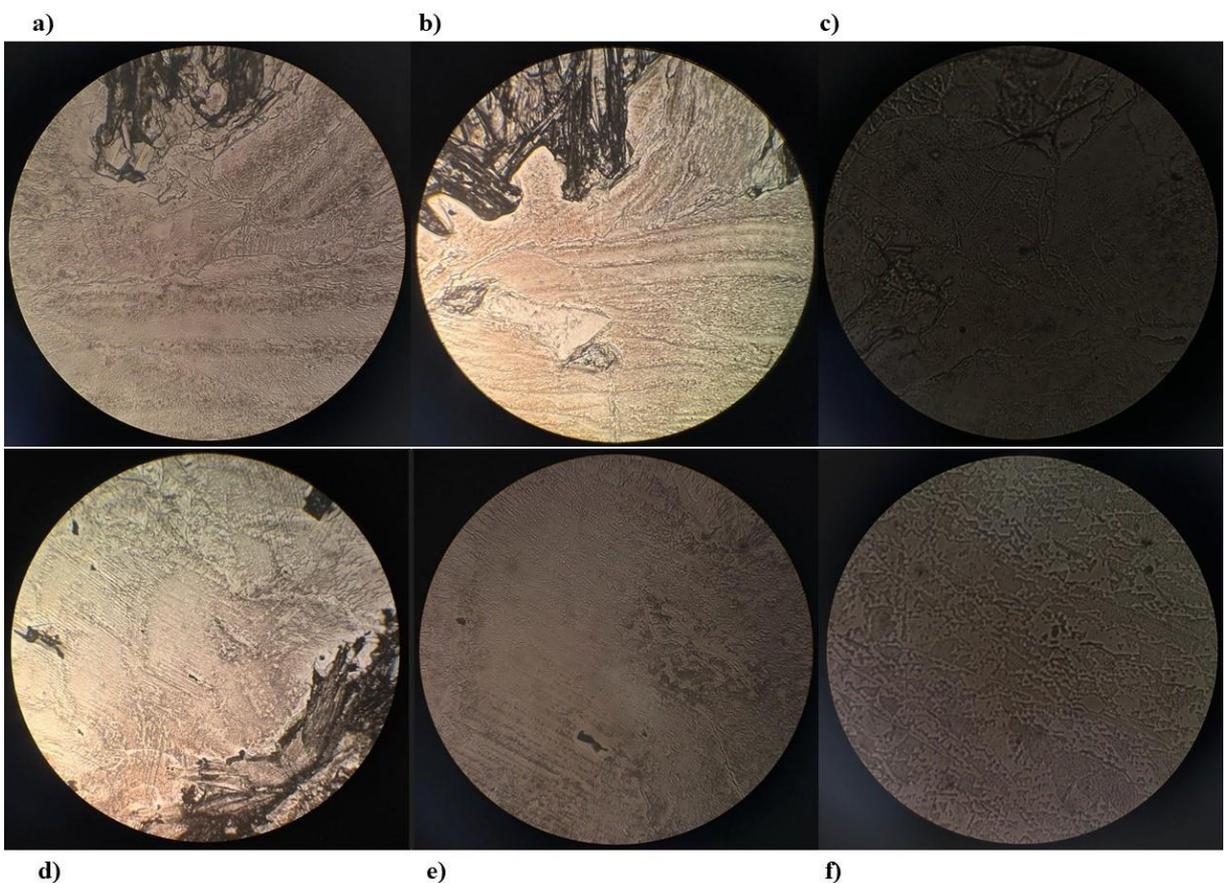
f)

Fonte: A Autora, 2024.

### 6.3 Morfologia dos filmes com reagentes combinados

Na observação da morfologia dos filmes para este experimento buscou-se explorar a influência da combinação de determinados reagentes na estrutura do filme formado. Todas as lâminas foram fotografadas secas, após os procedimentos de secagem, com exceção da lâmina 28, que mesmo após ser levada à estufa, não ficou completamente seca.

**Figura 17:** Polianilina e HCl secos a temperatura ambiente (lâmina 15 – a,b,c) e em estufa (lâmina 22 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente.



a)

b)

c)

d)

e)

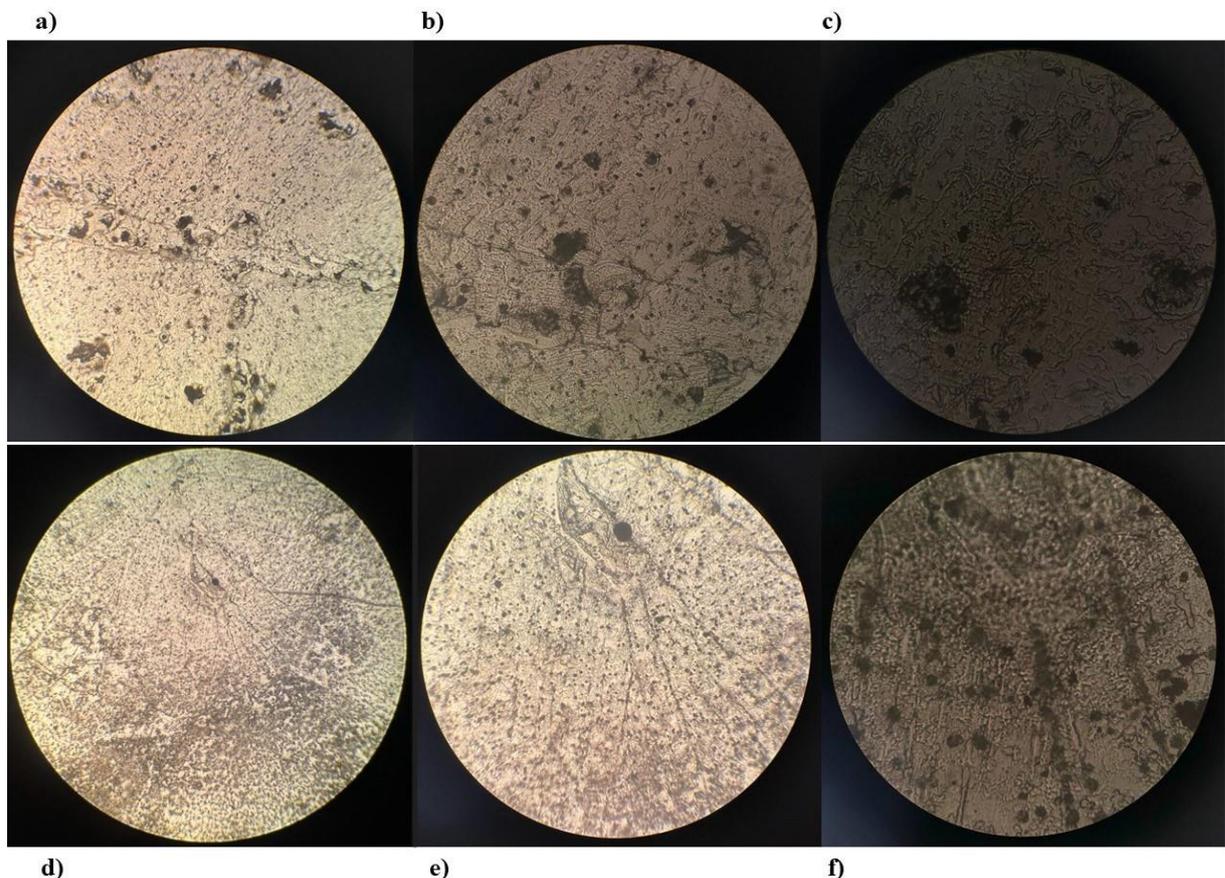
f)

Fonte: A Autora, 2024.

Na Figura 17 observou-se o filme resultante entre a polianilina e o HCl secos à temperatura ambiente (a, b e c) e secos em estufa conforme o procedimento anterior (60°C, 30 min.). É possível notar a presença de dois sistemas cristalinos, um semitransparente (que aventamos ser o cloreto de anilina) e outro mais escuro que nos leva a crer ser a formação de aglomerados de polianilina aderidos ao cloreto cristalino.

Observou-se que na secagem em temperatura ambiente as estruturas escuras possuem maiores dimensões que as obtidas na secagem em estufa, o que sugere a polimerização do sal de anilina pelo HCl: em temperatura propicia o tempo de contato necessário para a polimerização acontecer. Já na secagem em estufa, o HCl pode estar sendo retirado rapidamente da mistura não promovendo a polimerização. Quando estes resultados são comparados com a Figura 11, que trata da secagem da solução do sal de anilina, os filmes formados não diferem muito a não ser pelo tamanho e extensão da polianilina aderida nos cristais remanescentes do sal.

**Figura 18:** SSA e Suspensão de TiO<sub>2</sub> secos a temperatura ambiente (lâmina 16 – a,b,c) e em estufa (lâmina 23 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente.

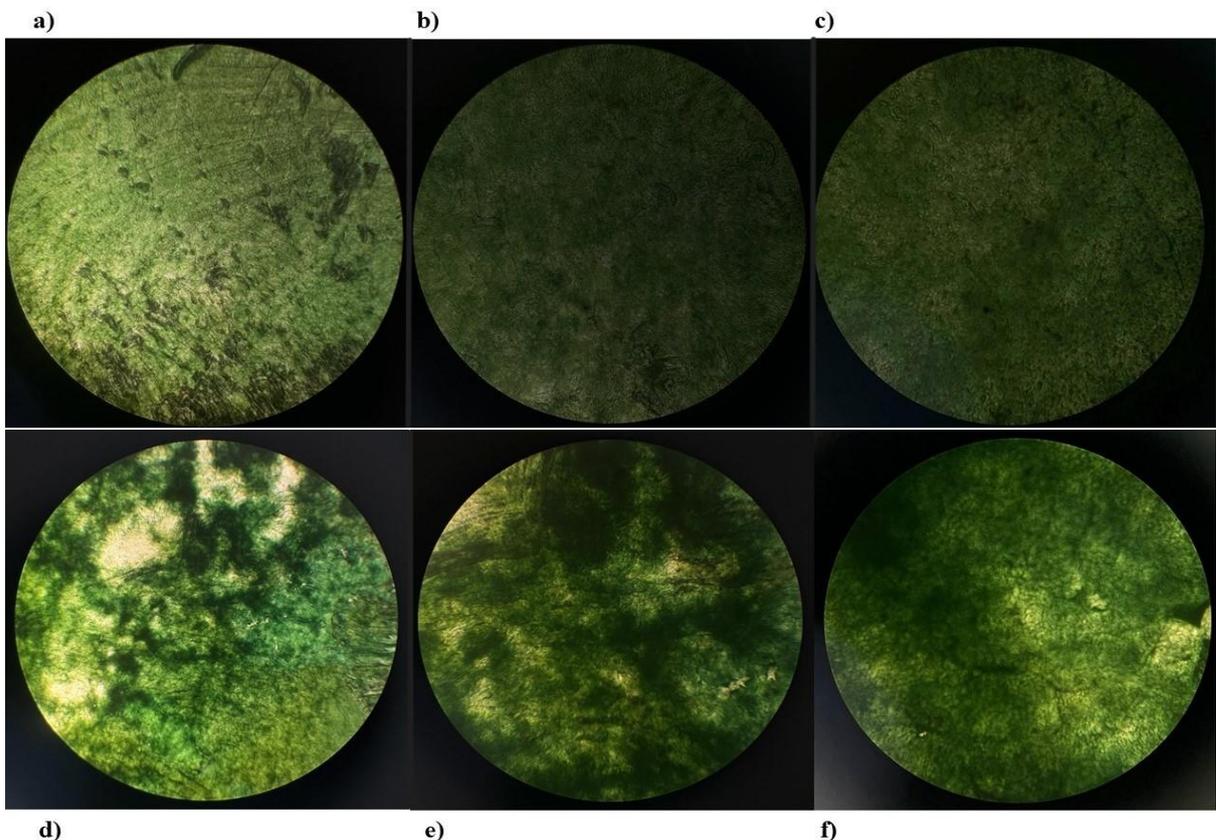


Fonte: A Autora, 2024.

A imagem 18 apresenta o resultado da combinação de solução do sal de anilina com suspensão de  $\text{TiO}_2$  em acrilamida/isopropanol. Com relação a este sistema pode-se notar certa orientação das partículas de  $\text{TiO}_2$  (pontos pretos) de forma retilínea sobre uma camada do que provavelmente é gel seco. Acreditamos que neste sistema a presença da acrilamida como agente surfactante tenha dispersado melhor as partículas de  $\text{TiO}_2$  e uma baixa interação destas partículas com o sal de anilina não promoveu a polimerização deixando ao final um gel seco de anilina/acrilamida com as partículas de  $\text{TiO}_2$  depositadas nos interstícios do gel. Cabe ressaltar aqui a ausência das estruturas observadas quando o  $\text{TiO}_2$  seca na ausência de sal de anilina (Figura 14 a, b, c).

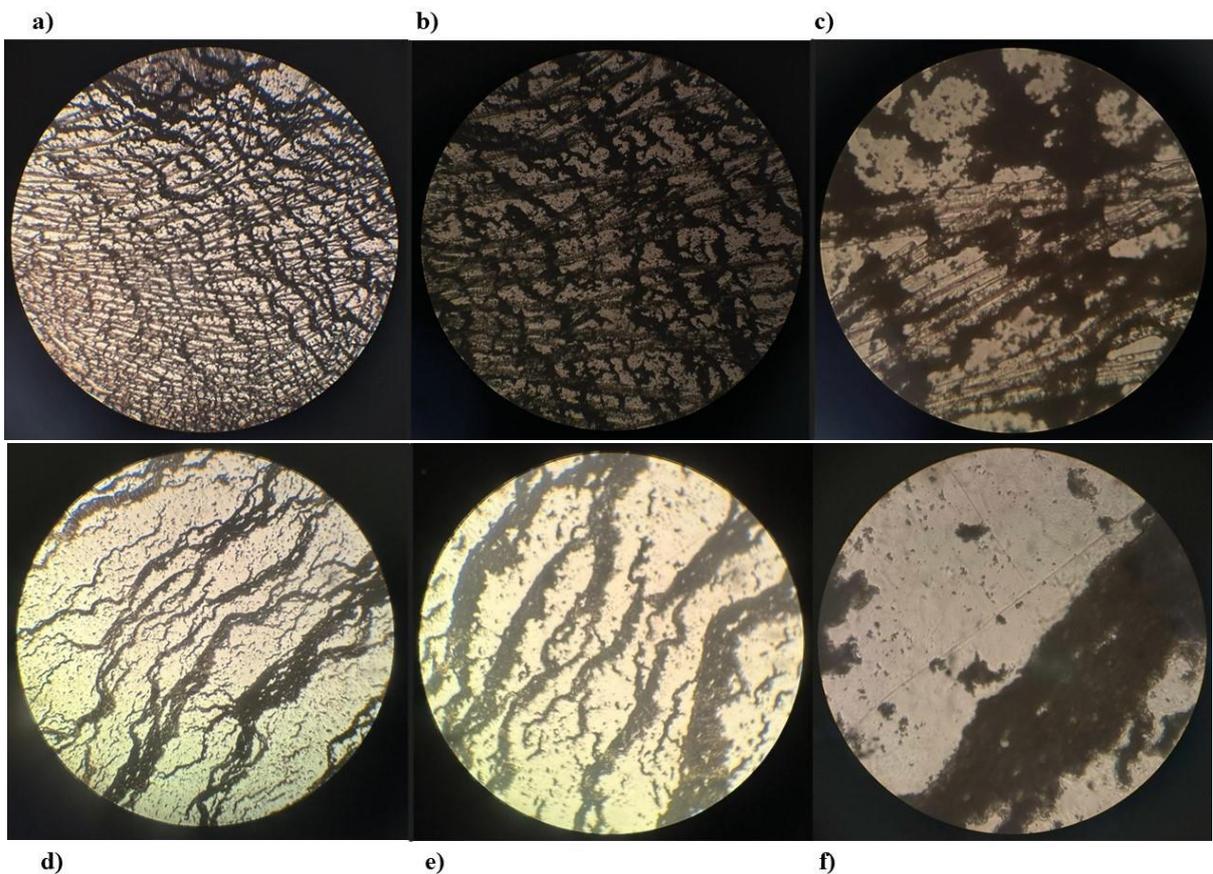
A figura 19 retrata o filme formado pela combinação direta do sal de anilina com solução de dicromato de potássio que leva à oxidação da PANi à forma esmeraldina condutora conforme a literatura. Nota-se que quando seca à temperatura ambiente, a PANi oxidada com Dicromato de Potássio se dispersou melhor por todo o filme. Os aglomerados formados na amostra que foi seca na estufa são bem maiores e mais densos. Além disso, é possível observar também ausência dos cristais do sal de anilina (encontrados na Figura 11).

**Figura 19:** SSA e  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  secos a temperatura ambiente (lâmina 17 – a,b,c) e em estufa (lâmina 24 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente.



Quando observa-se a Figura 20, é nítido o padrão “zebrado” que os aglomerados formaram, tanto na secagem à temperatura ambiente quanto na secagem em estufa. Aglomerados esses que possivelmente são provenientes da oxidação da hidroquinona pelo dicromato de potássio. A hidroquinona se oxida formando primeiramente uma quinona que possui cor amarelada, que novamente sofre oxidação formando hidroxiquinona, que é uma forma instável. Com isso se polimeriza dando origem a produtos de coloração escurecida (SHIMABUKU et al., 2009), que se assemelham aos aglomerados citados e que estão presentes nos dois tipos de secagem. Essa oxidação se dá pela alteração do pH do meio, podendo ser mais rápida em soluções alcalinas. A diferença entre as amostras da Figura 20 se mostra na formação de tubos um pouco mais largos e aparentes abaixo e entre os aglomerados, que estão presentes apenas nas imagens a, b e c, demonstrando que essa organização se confere na secagem feita temperatura ambiente.

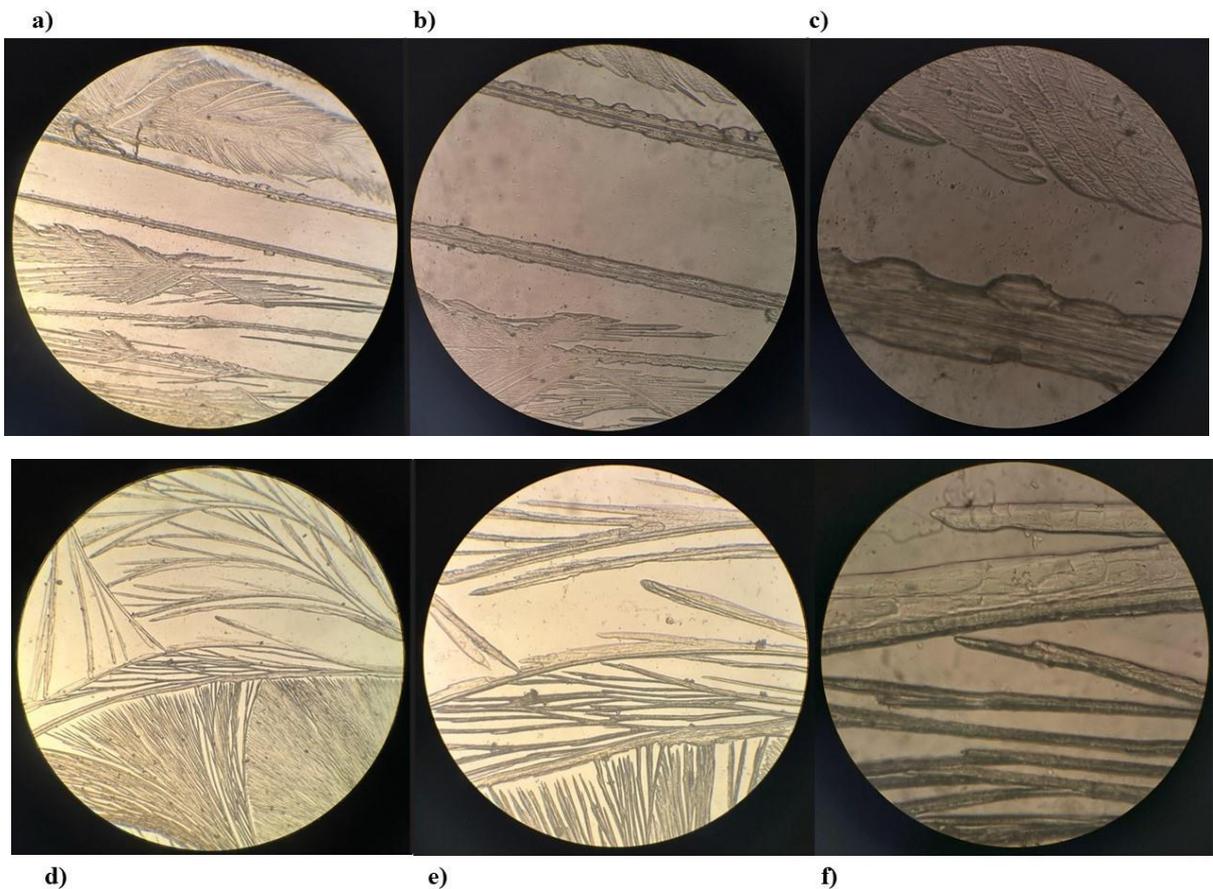
**Figura 20:** Hidroquinona e  $K_2Cr_2O_7$  secos a temperatura ambiente (lâmina 18 – a,b,c) e em estufa (lâmina 25 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente.



Fonte: A Autora, 2024.

A análise morfológica das amostras representadas na Figura 21, que tratam da combinação entre hidroquinona e HCl, mostra estruturas bem distintas. Na secagem em temperatura ambiente mostra uma cristalização simples ocorrendo na superfície do vidro de forma muito similar ao que é observado na Figura 12 a, b e c. Já na secagem em estufa, estão presentes fibras grandes e bem definidas diferente do que se observa nos registros 12 (d, e e f).

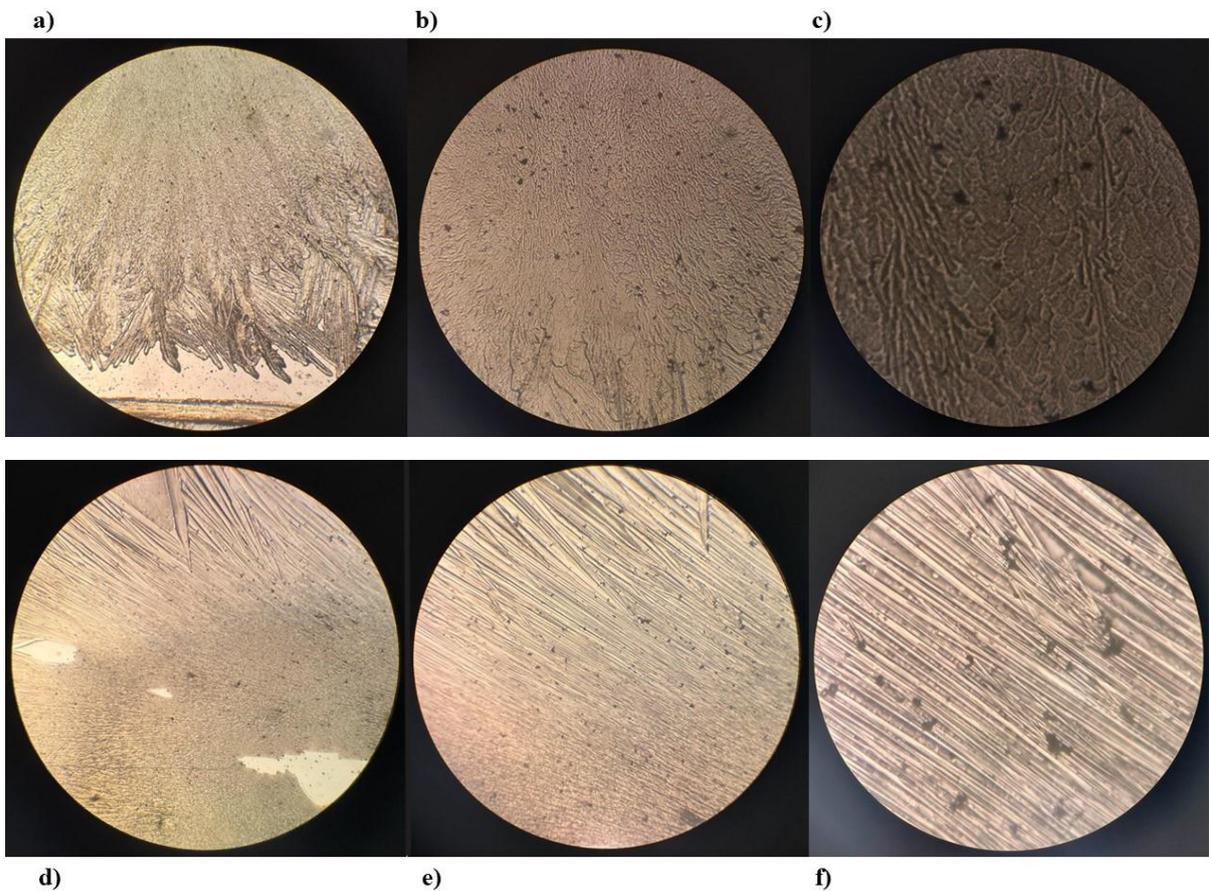
**Figura 21:** Hidroquinona e HCl secos a temperatura ambiente (lâmina 19 – a,b,c) e em estufa (lâmina 26 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente .



Fonte: A Autora, 2024.

Na Figura 22 que trata das amostras de hidroquinona e Suspensão de  $\text{TiO}_2$  pode-se observar uma boa dispersão do  $\text{TiO}_2$  com ausência de formação de estruturas no centro do filme. As estruturas observadas em ambas as secagens se concentram na borda do filme e parece tratar se da combinação hidroquinona e acrilamida. Em se tratando dessas estruturas, a secagem em estufa parece levar a cristalitos mais lineares, longos e bem definidos. Fica claro que é uma característica da Hidroquinona a formação desses tubos definidos (e na maioria das vezes bem agrupados) quando seca em estufa.

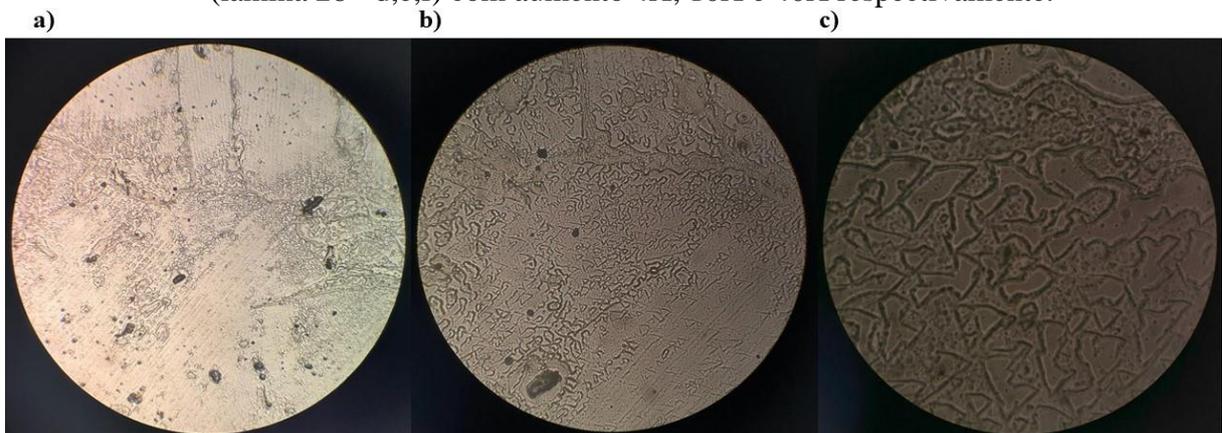
**Figura 22:** Hidroquinona e Suspensão de  $\text{TiO}_2$  (lâmina 20 – a,b,c) e em estufa (lâmina 27 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente.

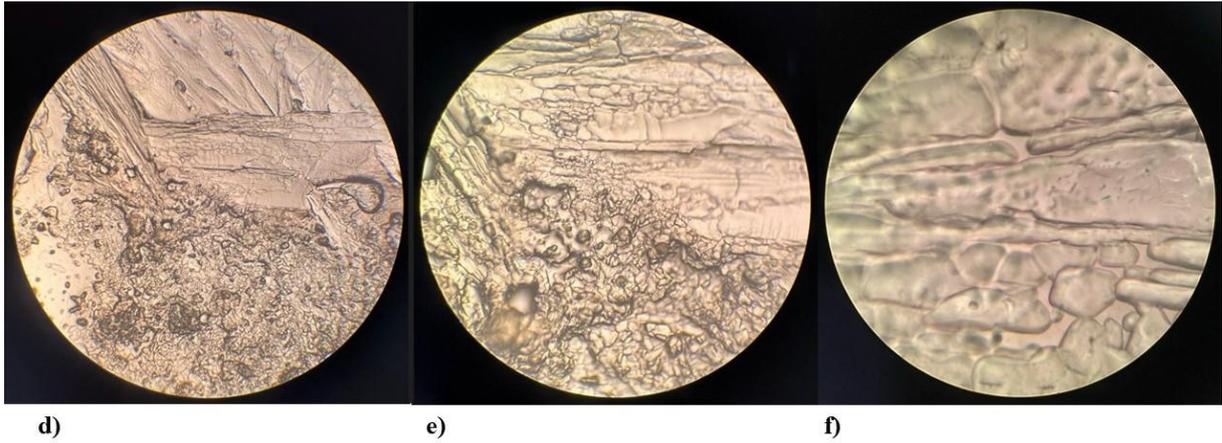


Fonte: A Autora, 2024.

Nas amostras de SSA e Acrilamida representadas na Figura 23, não foi possível notar um padrão de formação de estruturas em nenhum dos dois tipos de secagem. Quando se comparam a Figura 23 com a Figura 10 é nítida alguma semelhança entre eles sugerindo que os filmes nesse sistema tratam de um gel seco do sal de anilina e acrilamida.

**Figura 23:** SSA e Acrilamida secas a temperatura ambiente (lâmina 21 – a,b,c) e em estufa (lâmina 28 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente.





d)

e)

f)

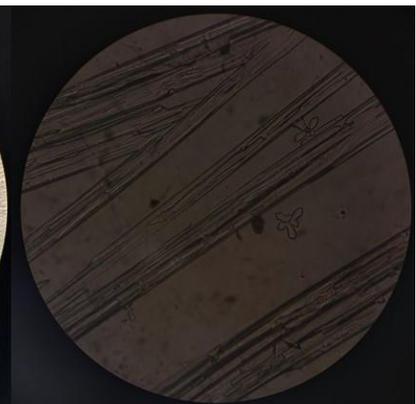
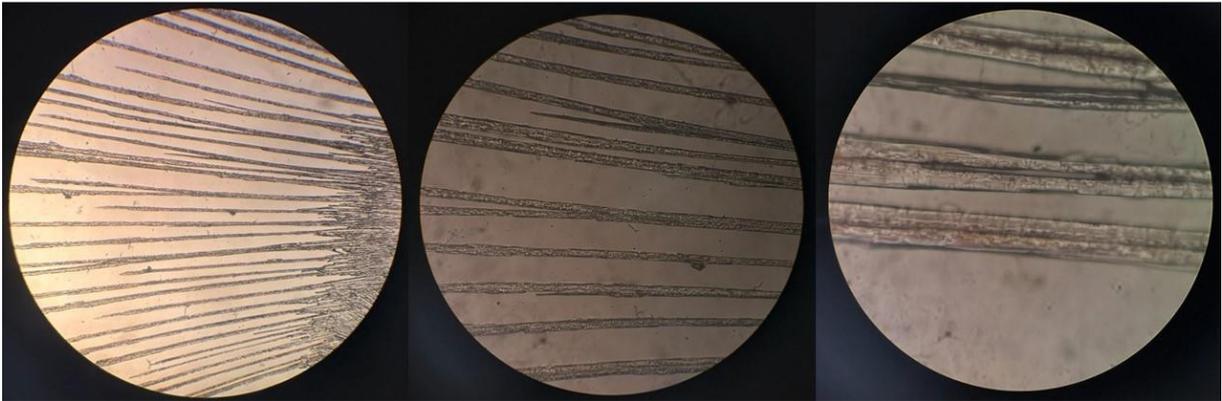
Fonte: A Autora, 2024.

**Figura 24:** Hidroquinona e Acrilamida secas a temperatura ambiente (lâmina 29 – a,b,c) e em estufa (lâmina 30 - d,e,f) com aumento 4X, 10X e 40X respectivamente.

a)

b)

c)



d)

e)

f)

Fonte: A Autora, 2024.

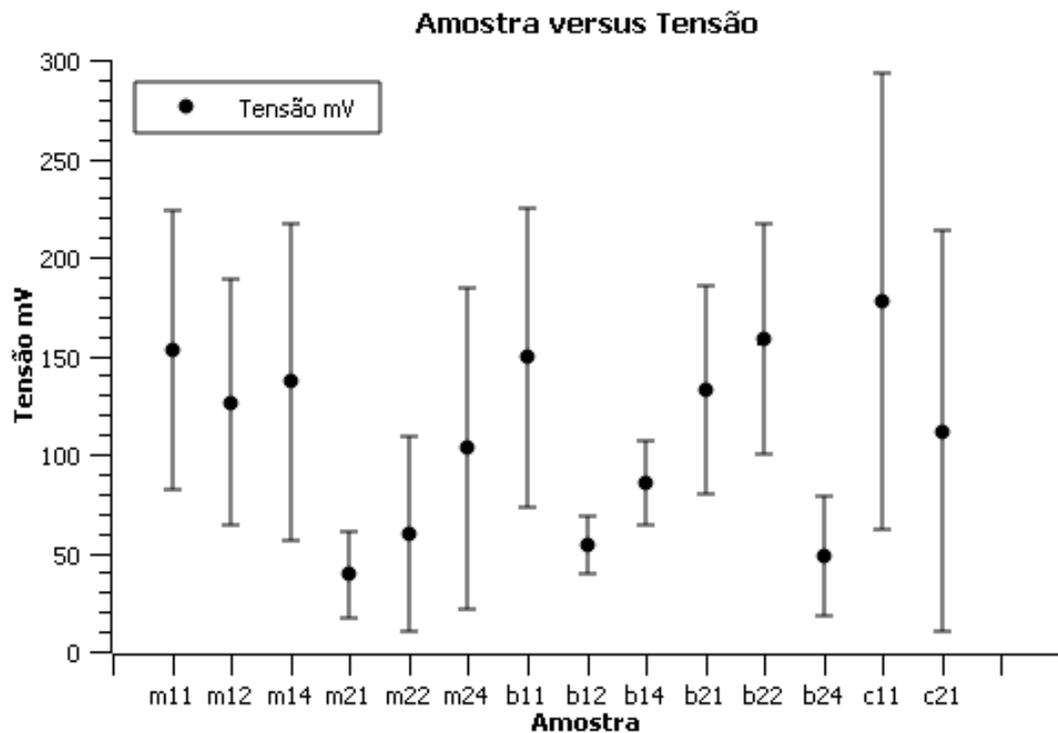
As amostras de Hidroquinona e Acrilamida juntas também apresentam a formação de tubos, já antes mencionados como características da Hidroquinona. A secagem ambiente dá origem a um aglomerado no centro do filme e exibe estruturas tubulares orientadas do centro

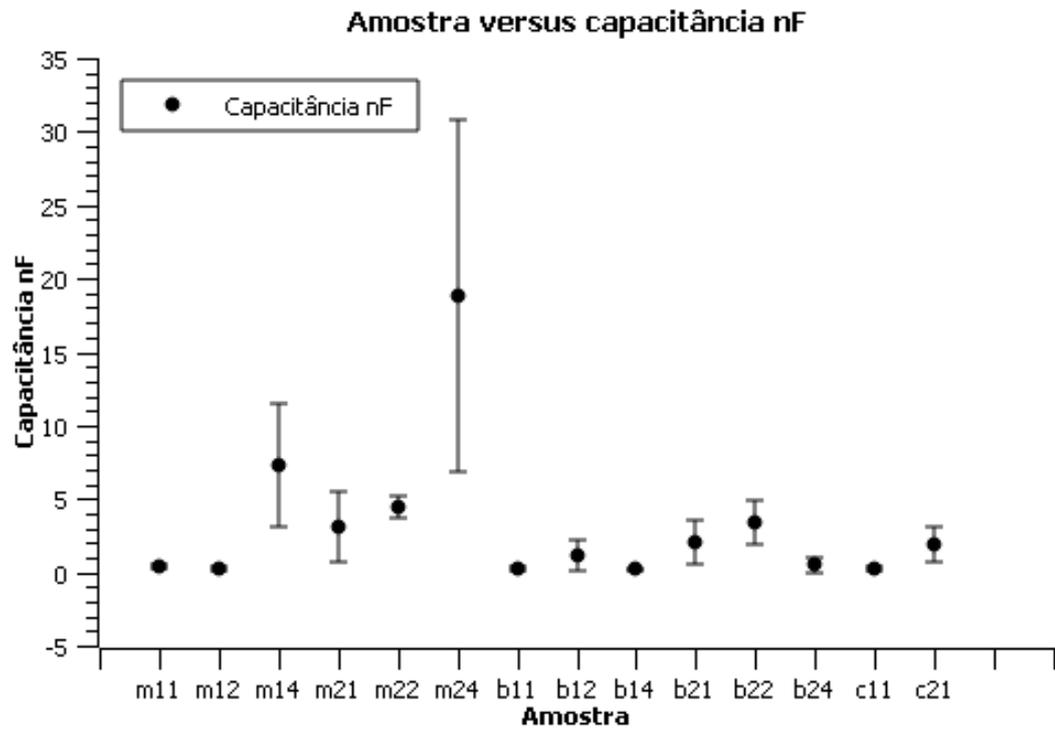
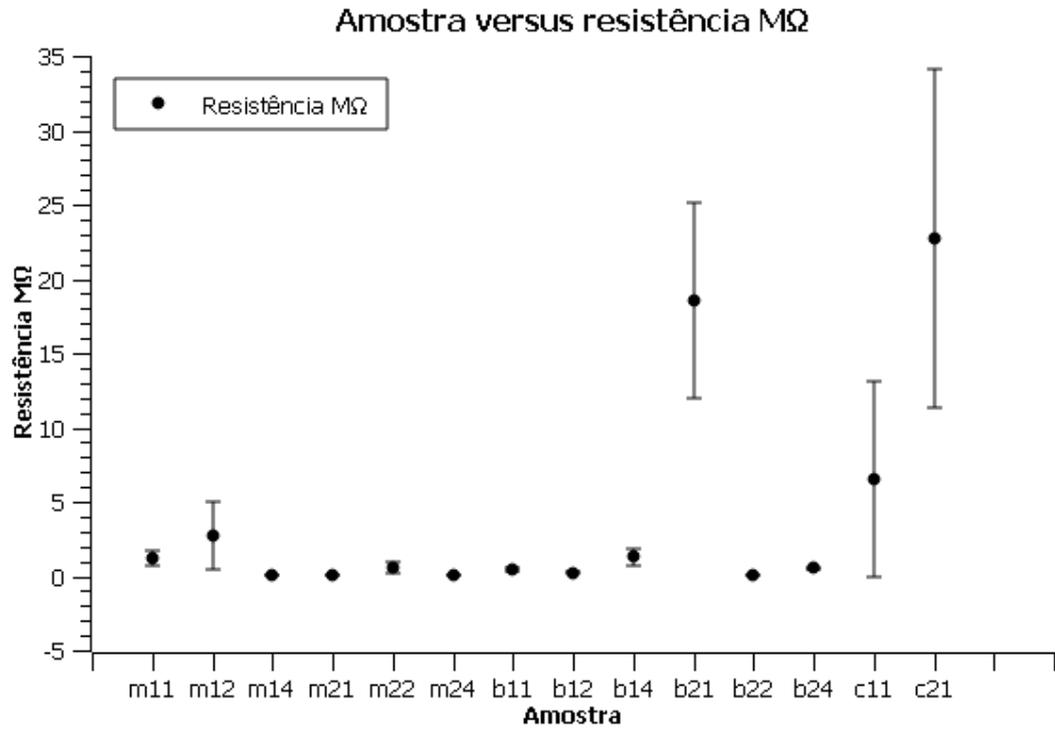
para a borda e sem conexões entre eles em sua extensão. Já na secagem em estufa são originados tubos menores e mais finos sem orientação definida e com conexões entre eles.

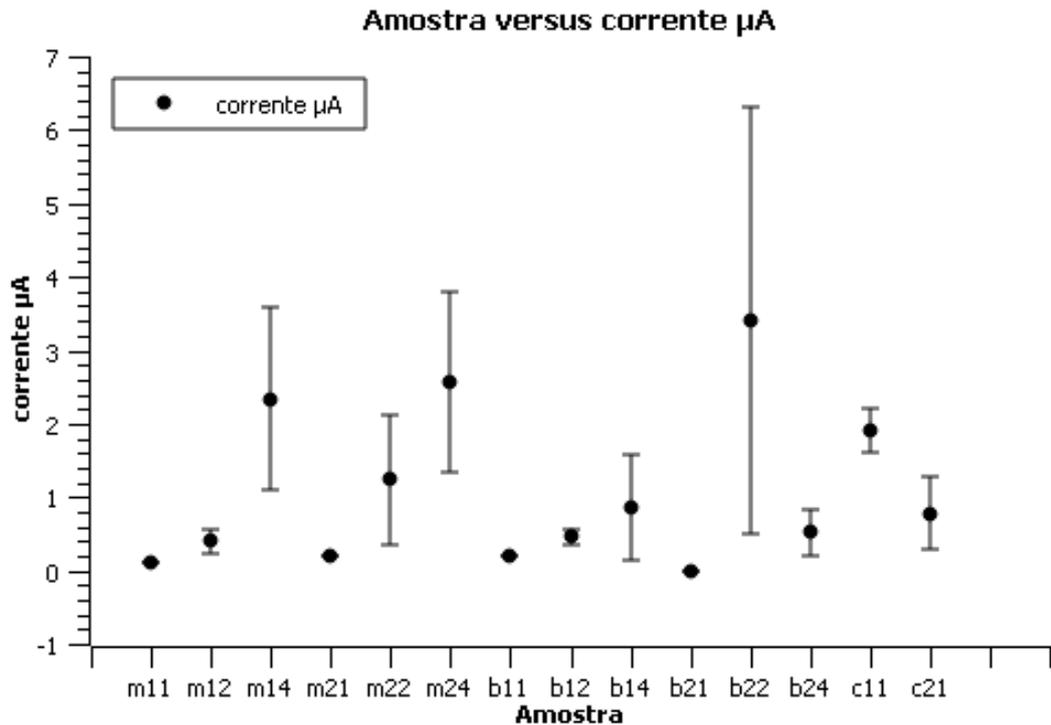
#### 6.4 Características elétricas de filmes mono, bi e tri camadas

Filmes mono, bi e tri camadas foram preparados como descrito anteriormente e suas propriedades elétricas foram obtidas por meio de um multímetro digital MINIPA. Os resultados permitiram construir os gráficos mostrados na Figura 25 que mostram o comportamento das amostras frente à tensão, capacitância, resistência e corrente.

Pelo gráfico de tensão é possível afirmar que todos os filmes obtidos são condutores e considerando os altos desvios-padrão, todos os materiais exibem valores próximos de tensão independentemente do tipo de secagem e número de camadas. Seguem as características elétricas obtidas para os filmes multicamada, variando o tipo de secagem e os teores de rutilo.







Fonte: A Autora, 2024.

Quando consideramos os valores de tensão obtidos para as amostras podemos inferir que os filmes monocamadas secados pelo método 1 tendem a exibir valores próximos independente do teor de rutilo. Nota-se que estes valores de tensão são levemente maiores que os filmes secos pelo método 2. Os filmes monocamadas secos pelo método 2 mostram incremento da tensão quando o teor de rutilo é aumentado. Este comportamento se inverte quando se trata dos filmes bicamada independentemente do método de secagem, como também se observa para os filmes tricamada.

Quando se analisa a resistividade do material, três filmes se destacam como os mais resistivos. Os três filmes possuem teor de rutilo em 1%, entretanto apenas um filme foi seco pelo método 1 sugerindo que a inserção do rutilo após a secagem (método 2) deve direcionar a formação de agregados maiores de rutilo que incrementam a resistividade do material. Nesta linha de raciocínio a inserção de todos os reagentes antes da secagem deve direcionar a uma melhor interação entre aglomerados de PANi e cristais de rutilo.

Quando se analisa a capacitância do material, apenas uma amostra exibe valor muito diferente das outras, sendo preparada em monocamada, seca pelo método 2 com 4% de rutilo. Este material parece ser o candidato mais provável para a escolha de um possível sensor pois exibe bom valor de tensão e corrente, com alta capacitância e baixa resistência. Cabe notar aqui que apesar da secagem haver sido realizada pelo método 2, este filme exibe baixa resistência provavelmente por ser um filme monocamada.

Tratando-se da corrente produzida pelo material quando exposto à luz natural, percebemos 5 candidatos a material fotovoltaico, dos quais 3 são monocamadas e dois bicamadas. Apesar do material de maior corrente ser bicamada, seus equivalentes monocamada produzem correntes similares e podem ser preparados com maior agilidade. É necessário salientar o filme M24 (monocamada, seco pelo método 2 e com 4% de rutilo) que exhibe um valor significativo de corrente e a alta capacitância citada no parágrafo anterior. Cabe destacar por fim que, apesar de aventarmos alguma diferença nos métodos de secagem não pudemos observar indícios mais significativos ou um padrão observável entre as amostras secas pelos diferentes métodos.

## 7 CONCLUSÕES

Ao realizar este trabalho pudemos tecer importantes conclusões acerca de como filmes de PANi/rutilo podem se organizar em superfície de vidro, suas características elétricas e possibilidades de uso como materiais ativos. Podemos então afirmar dentro das condições tratadas no trabalho que independente da superfície de vidro tratado ou sem tratamento, os filmes tendem a não aderir. Este fato levanta a necessidade de se encontrar um aditivo que possa conferir melhores propriedades mecânicas aos filmes, sem no entanto interferir nas suas propriedades elétricas.

Partículas de rutilo nas dimensões trabalhadas não são capazes de foto catalisar a SSA para o estado esmeraldina. A presença da hidroquinona no sistema, pode ser um dificultador para a estruturação da PANi/rutilo visto que a solução de SSA é feita em ácido clorídrico e este composto oxida a hidroquinona a compostos poliméricos não condutores que se aglomeram, afetando negativamente as propriedades elétricas do sistema final. A intenção do uso de hidroquinona no sistema foi a de diminuir a tensão superficial da mistura e obter filmes mais dispersos, homogêneos e finos, o que entretanto não foi obtido. Devemos considerar a mistura direta do sal de anilina com o rutilo em pó e suspendê-los em solução de acrilamida.

A combinação direta do sal de anilina com o dicromato de potássio foi a única amostra que polimerizou diretamente, entretanto os aglomerados obtidos influenciam negativamente na condutividade da PANi. Experimentos futuros devem ser realizados a fim de melhorar a solubilidade da PANi para composição de filmes mais homogêneos, ou ainda utilizar a rota eletroquímica que produz filmes de PANi diretamente no substrato.

O sal de anilina combinado com a acrilamida parece resultar num gel em qualquer tipo de secagem. Criar previamente um filme de sal de anilina disperso neste gel e polimerizar posteriormente a anilina pela ação do dicromato pode ser uma abordagem interessante.

Os filmes bi e tri camadas obtidos se mostraram higroscópicos, o que reforça a necessidade de se encontrar um dispersante que possa conferir melhores propriedades mecânicas aos filmes.

A despeito de todas as complexidades apresentadas, pudemos sintetizar um candidato a material fotovoltaico de custo relativamente baixo e preparo simples e rápido (M24). Novas iniciativas nesse sentido poderão permitir melhorar a qualidade dos filmes e investigar possíveis aplicações no ramo das energias alternativas e sensores.

## 8 REFERÊNCIAS

AGNALDO, J. S.; *et. al.* Células solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizado por corante. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, Maceió, v. 28, n. 1, julho, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1806-11172006000100010>. Acesso em: 12 de mar. 2024.

ALMEIDA, A. M.; FORNARI JR, C. C. M.; LENZ, D. M. Aplicações tecnológicas da Polianilina – Um polímero condutor. **Tecnologia e Tendências**, Novo Hamburgo, v. 2, n. 1, p. 9-18, jan/jul 2003.

BASAVARAJAPPA, P. S.; *et. al.* Recent advances in non-metals-doped TiO<sub>2</sub> nanostructured photocatalysts for visible-light driven hydrogen production, CO<sub>2</sub> reduction and air purification, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 26, p. 13022-13039, 2019. ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.164>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919311723>. Acesso em: 19 fev. 2024.

BAVANE, R. G. **Synthesis and Characterization of Thin Films of Conducting Polymers for Gas Sensing Applications**. Tese (Doutorado em Física). North Maharashtra University, Jalgaon, 2014.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of Titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**. Bucharest, v. 32, p. 33-177, 2004.

CARREGOSA, Laís. Energia limpa: Brasil bate recorde com 93% da energia gerada em 2023 vindo de fontes renováveis, diz CCEE. **G1**, Brasília, 02 de fevereiro de 2024. Economia. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/noticia/2024/02/02/energia-limpa-brasil-bate-recorde-com-93percent-da-energia-gerada-em-2023-vindo-de-fontes-renovaveis-diz-ccee.ghtml>. Acesso em: 12 de mar. de 2024.

CHEN, J.; POON, C. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications, **Building and Environment**, v. 44, n. 9, p. 1899-1906, 2009. ISSN 0360-1323, <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.01.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360132309000134>. Acesso em: 19 fev. 2024.

DIAZ, A.F; LOGAN, J.A. Electroactive polyaniline films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 111, n. 1, p. 111-114, 1980. ISSN 0022-0728, [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(80\)80081-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80081-7). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072880800817>. Acesso em: 26 fev. 2024.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide, **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5–8, p. 53-229, 2003. ISSN 0167-5729, [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572902001000>. Acesso em: 19 fev. 2024.

FAEZ, R.; *et. al.* Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**. São Paulo, n. 11, p. 13-18, maio 2001.

FLORIANO, Emerson Aparecido. Estrutura eletrônica e propriedades elétricas fotoinduzidas em filmes finos de SnO<sub>2</sub> com dopagem de Sb, e formação de heteroestruturas com TiO<sub>2</sub>. 2012. 137 f. **Tese** (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, 2012.

FOCKE, W. W.; WNEK, G. E.; WEI, Y. Influence of Oxidation State, pH and Counterion on the Conductivity of Polyaniline. **J. Phys. Chem.** 1987. 91, p.5813-5818.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysts and diamond electrodes, **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 28, p. 4683-4690, 2000. ISSN 0013-4686, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00620-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00620-4). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600006204>. Acesso em: 19 fev. 2024.

GUPTA, Shipra Mital; TRIPATHI, Manoj. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639–1657, jun. 2011. DOI: 10.1007/s11434-011-4476-1. Acesso em: 22 fev. 2024.

HANAOR, D.A.H.; SORREL, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 855-874, dezembro, 2011. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-010-5113-0>. Acesso em: 09 mar. 2024.

HE, J.; KUMAR, A.; KHAN, M.; LO, I. M.C. Critical review of photocatalytic disinfection of bacteria: from noble metals- and carbon nanomaterials-TiO<sub>2</sub> composites to challenges of water

characteristics and strategic solutions. **Science of The Total Environment**, vol. 758, p. 143953, Mar. 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.143953. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969720374842>.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis, **Surface Science Reports**, Volume 66, Issues 6–7, 2011, Pages 185-297, ISSN 0167-5729. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167572911000100>.

IVAN P. PARKIN AND ROBERT G. PALGRAVE; Self-cleaning coatings. **J. Materials Chemistry**, 15, 1689-1695. 2005.

JANGID, N.K., CHAUHAN, N.P.S.; PUNJABI, P.B. Novel dye-substituted polyanilines: conducting and antimicrobial properties. **Polym. Bull.** v. 71, p. 2611–2630, 2014. <https://doi.org/10.1007/s00289-014-1210-6>.

KOBAYASHI, T; YONEYAMA, H.; TAMURA, H. Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline film-coated electrodes, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 177, n. 1–2, p. 281-291, 1984. ISSN 0022-0728, [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(84\)80229-6](https://doi.org/10.1016/0022-0728(84)80229-6). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022072884802296>. Acesso em 22 fev. 2024.

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

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 19, p. 195503, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>. Acesso em: 22 fev. 2024.

LONGO, E. et al. Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>: photoluminescent properties and structural disorder. **Phys. Rev. B**, v. 69, p. 1251151–1251157, 2004.

MACDIARMID, A. G. et al. Polyaniline: Electrochemistry and Application to Rechargeable Batteries, 1987.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n.4, p. 388-399, out. 1996.

MEDEIROS, E.S.; *et. al.* Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 62-67, 2012.

MOEHLECKE, Adriano; ZANESCO, Ivete. Energia Solar: entenda tudo sobre o mercado de sistemas fotovoltaicos no Brasil. **Blog PUCRS**, 13 de julho de 2023. PUCRS Pesquisa. Disponível em: <https://www.pucrs.br/blog/energia-solar/>. Acesso em: 12 de mar. 2024.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

O'REGAN, B. AND GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**, 353, 737–740, 1991.

ONMORI, R.K.; MATTOSO, L. H. C; FARIA, R.M. Transistor por efeito de campo e fotocondutor de poli(o-metoxianilina). **Polímeros**, São Paulo, v. 8, n. 1, março, 1998. <https://doi.org/10.1590/S0104-14281998000100006>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/n4RVkXNC9MVwGsMvYQLySdR/#>. Acesso em: 23 fev. 2024.

PEREIRA, J. C. **Estudo do comportamento de nanopartículas de dióxido de titânio em diferentes suspensões**. [s.l.] Universidade de Nova Lisboa, 2010.

PUD, A.; et al. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. **Prog. Polym. Sci.** 2003. n.28, p.1701–1753.

ROCA, Román Álvarez. Síntese e processamento de cerâmica nanoestruturada. **Tese de Doutorado** (Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Carlos, São Paulo, 2013.

SANCHES, E.A. *et al.* Structural Characterization of Emeraldine-Salt Polyaniline/Gold Nanoparticles Complexes. **Journal of Nanomaterials**, 2011.

SAPURINA, S.; STEJSKAL, J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structure. **Polymer International**, v. 57, n. 12, p. 1295-1325, 2008.

SILVESTRI, Siara. Obtenção de placas fotocatalíticas de TiO<sub>2</sub> a partir de estruturas biomórficas. 2015. 124f. **Tese (Doutorado)** – Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

TEKIN, D.; BIRHAN, D.; KIZILTAS, H. Thermal, photocatalytic, and antibacterial properties of calcinated nano-TiO<sub>2</sub>/polymer composites. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 251, p. 123067, Sep. 2020. DOI 10.1016/j.matchemphys.2020.123067. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058420304429?via%3Dihub>.

VIANA, M. M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO<sub>2</sub> e de Ag/TiO<sub>2</sub> produzidos pelo processo sol-gel.** [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

VIEIRA, Caroline G. S. TiO<sub>2</sub>:Ce obtido pelo método Pechini modificado pela fotodegradação de azocorante. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2015.

WANG, C.; WANG, X.; LIU, W. The synthesis strategies and photocatalytic performances of TiO<sub>2</sub>/MOFs composites: A state-of-the-art review. **Chemical Engineering Journal**, vol. 391, p. 123601, Jul. 2020. DOI 10.1016/j.cej.2019.123601. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894719330165>.

WATANABE, T.; HAYASHI H.; IMAI H. Low-temperature preparation of dye sensitized solar cells through crystal growth of anatase titania in aqueous solutions. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 90, 640-648 (2006).

WESSLING, Bernhard. Scientific and commercial breakthrough for organic metals. **Synthetic metals**, v. 85, n. 1-3, p. 1313-1318, 1997.

ZHAO, X.; *et. al.* Microstructure and properties of pure titanium processed by equal-channel angular pressing at room temperature, **Scripta Materialia**, v. 59, n. 5, p. 542-545, 2008. ISSN 1359-6462, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.05.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646208003552>. Acesso em: 19 fev. 2024.

## APÊNDICE

### 1. Dados elétricos usados para construção dos gráficos.

<i>Número de camadas</i>	<b>Tipo de secagem</b>	<b>Teor de TiO<sub>2</sub></b>	<b>Lâmina</b>	<b>Tensão (mV)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Resistência (MΩ)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Capacitância (nF)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Corrente (μA)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<i>mono</i>	1	1%	m11	153,04	70,98	1,183	0,51	0,368	0,146	0,1	0
		2%	m12	126,3	61,94	2,7568	2,274	0,226	0,105	0,4	0,16
		4%	m14	136,92	80,41	0,0266	0,013	7,242	4,177	2,34	1,25
	2	1%	m21	38,9	21,52	0,021	0,004	3,08	2,334	0,2	0
		2%	m22	59,48	49,22	0,5154	0,386	4,496	0,732	1,24	0,89
		4%	m24	102,94	81,18	0,0356	0,015	18,852	12,012	2,56	1,23
<i>bi</i>	1	1%	b11	149,2	75,72	0,441	0,113	0,26	0,195	0,2	0
		2%	b12	54,44	14,63	0,2502	0,074	1,158	1,017	0,46	0,11
		4%	b14	85,3	21,37	1,288	0,564	0,176	0,059	0,86	0,71
	2	1%	b21	132,5	52,34	18,51	6,572	2,108	1,505	0	0
		2%	b22	158,4	58,34	0,0492	0,012	3,406	1,445	3,4	2,91
		4%	b24	48,1	30,32	0,5498	0,063	0,498	0,527	0,52	0,31
<i>tri</i>	1	1%	c11	177,5	115,73	6,51	6,583	0,188	0,153	1,9	0,308
	2	1%	c21	111,7	101,63	22,76	11,378	1,932	1,195	0,78	0,492