

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE -
CCTS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIA DOS MATERIAIS - PPGCM - So

MATEUS TÓFOLI CORRÊA

**OBTENÇÃO DE FILMES FOTOCATALISADORES POR OXIDAÇÃO
ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA (PEO) SOBRE TITÂNIO
METÁLICO**

SOROCABA

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

MATEUS TÓFOLI CORRÊA

**OBTENÇÃO DE FILMES FOTOCATALISADORES POR OXIDAÇÃO
ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA (PEO) SOBRE TITÂNIO
METÁLICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

ORIENTADOR: PROF. DR. VAGNER ROMITO DE MENDONÇA

COORIENTADOR: PROF. DR. BRUNO FERNANDO GIANELLI

FINANCIAMENTO: CAPES/DS

SOROCABA

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Mateus Tófoli Corrêa, realizada em 16/12/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça (IFSP - Itapetininga)

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi (UNIFAL - MG)

Profa. Dra. Rita de Cássia Cipriano Rangel (UNESP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Relatório de Defesa de Dissertação

Candidato: Mateus Tófoli Corrêa

Aos 16/12/2021, às 14:00, realizou-se na Universidade Federal de São Carlos, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, a defesa de dissertação de mestrado sob o título: Obtenção de Filmes Fotocatalisadores por Oxidação Eletrolítica assistida por Plasma (peo) sobre Titânio Metálico, apresentada pelo candidato Mateus Tófoli Corrêa. Ao final dos trabalhos, a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento, tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca

Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça
Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi
Profa. Dra. Rita de Cássia Cipriano Rangel

Função	Instituição
Presidente	IFSP -
Titular	Itapetininga
Titular	UNIFAL - MG
	UNESP

Conceito
<u>Aprovado</u>
<u>Aprovado</u>
<u>Aprovado</u>

Resultado Final
<u>Aprovado</u>

Parecer da Comissão Julgadora*:

Aprovado com a condição de correções - Aprovação condicionada à entrega de uma versão revisada seguindo apontamentos descritos pela banca nos documentos disponibilizados ao discente, onde estão listadas todas as exigências da banca examinadora.

Encerrada a sessão reservada, o presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar, eu, Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça, representante do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, lavrei o presente relatório, assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça

Representante do PPG: Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi

Profa. Dra. Rita de Cássia Cipriano Rangel

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Vagner Romito de Mendonça, Tânia Regina Giraldi, Rita de Cássia Cipriano Rangel e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça

Não houve alteração no título () Houve alteração no título. O novo título passa a ser:

Observações:

a) Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

b) Para gozar dos direitos do título de Mestre ou Doutor em Ciência dos Materiais, o candidato ainda precisa ter sua dissertação ou tese homologada pelo Conselho de Pós-Graduação da UFSCar.

Corrêa, Mateus Tofoli

Obtenção de filmes fotocatalisadores por oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO) sobre titânio metálico / Mateus Tofoli Corrêa -- 2021.
64f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Vagner Romito de Mendonça

Banca Examinadora: Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça, Prof. Dra. Tania Regina Giraldi, Prof. Dra. Rita de Cássia Cipriano Rangel

Bibliografia

1. Fotocatalise Heterogênea. 2. PEO. 3. Heteroestruturas. I. Corrêa, Mateus Tofoli. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979

DEDICATÓRIA

Dedico esta Dissertação aos meus Orixás e Guardiões pelo auxílio, cuidado e aconselhamento durante todos os anos da minha vida, a minha mãe Regiane e ao meu pai Olimpio pelo apoio e carinho e aos meus irmãos Fernanda, Leandro, Benicio e Lorenzo pelo companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Orientador Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça por toda a ajuda, amizade, compreensão, preocupação e atenção que me deu durante os anos de iniciação científica e do mestrado.

Aos meus pais Regiane e Olimpio pelo apoio financeiro e psicológico durante toda minha jornada no ensino sem esquecer de seus companheiros Daiane e Fernando que me apoiaram em minhas decisões me dando conselhos e fortalecendo o vínculo com meus pais.

Aos meus avós, Benedita, Iracema, Aquiles e Olimpio pelo carinho, preocupação e amor incondicional que recebi por muitas vezes sem requisitar.

A todos os meus irmãos, irmã, tios, tias, primos, primas, madrinha e padrinho, que sempre me deram atenção, me ajudaram em momentos difíceis e nunca esqueceram mesmo quando fiquei longe por diversos motivos.

A minha companheira, Giovanna Pucci de Souza Ferreira por todo o carinho, atenção e amor que usou para me erguer, apoiar, incentivar e me tornar completo durante nossa jornada, superando dificuldades e me tornando um homem melhor.

Ao meu Coorientador Prof. Dr. Bruno Fernando Gianelli pelos conselhos, equipamentos e materiais que me ajudaram e durante o Mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais (PPGCM) Pela Bolsa CAPES e todos os seus professores pela capacidade de entender as dificuldades dos estudantes, auxiliando e tirando dúvidas durante todo o tempo.

A todos os Professores do IFSP-Itapetininga por toda a amizade, ensinamentos e tempo que me deram quando passei por lá.

Ao IFSP-Itapetininga pelos equipamentos, laboratório, e estrutura que pude utilizar.

Ao Prof e Téc. De laboratório Douglas Del Duque e a Jessica do IFSP-Itapetininga pela amizade, conselhos e ajuda sempre que requisitados.

A UFSCar-Sorocaba, especialmente Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino, Yasmin, Paula e Patrícia pelos equipamentos que utilizei nos laboratórios, dados retirados e os ensinamentos sobre o método PEO.

Aos meus amigos Nat, Dg, Rodrigo, Amanda, Chayane, Thalyta, Thais, Mariane, Débora, Ana, Letícia, Raquel e Yasmin que me ajudaram, deram conselhos e pela amizade.

Aos Companheiros do NanoMA e LaFCaH.

A RosaCruz AMORC e ao Conselho de Solace pelo auxílio espiritual.

Ao templo de Umbanda Caboclo Flecheiro e Baiano Severino, a Casa de Caridade Luz do Cativoiro.

A Escola Estadual Professor Rômulo Pero, sua gestão, corpo docente e funcionários, pela amizade e auxílio durante o processo de Defesa e correção da dissertação.

E a mim mesmo por vencer minhas próprias limitações.

*NADA É TÃO MARAVILHOSO QUE NÃO POSSA EXISTIR, SE ADMITIDO PELAS LEIS DA
NATUREZA – MICHAEL FARADAY*

*PENSO NOVENTA E NOVE VEZES E NADA DESCUBRO; DEIXO DE PENSAR, MERGULHO EM
PROFUNDO SILÊNCIO E EIS QUE A VERDADE SE REVELA A MIM. – ALBERT EINSTEIN*

*MEU CÉREBRO É APENAS UM RECEPTOR, NO UNIVERSO EXISTE UM NÚCLEO A PARTIR DO
QUAL OBTEMOS CONHECIMENTO, FORÇA E INSPIRAÇÃO. EU NÃO PENETREI NOS
SEGREDOS DESTE NÚCLEO, MAS EU SEI QUE ELE EXISTE. - NIKOLA TESLA*

RESUMO:

CORRÊA M. T. OBTENÇÃO DE FILMES FOTOCATALISADORES POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA (PEO) SOBRE TITÂNIO METÁLICO. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2021.

A literatura demonstra o uso de semicondutores irradiados no tratamento de efluentes em um processo denominado fotocátalise heterogênea, uma variante dos processos oxidativos avançados. A aplicabilidade dos semicondutores deve-se à sua estrutura eletrônica, caracterizada por bandas que, quando excitadas, apresentam cargas com potencial redox passíveis de promover variadas reações químicas. O TiO_2 é o óxido semiconductor mais estudado para este fim, no entanto, apresenta como limitante a alta taxa de recombinação das cargas fotogeradas, o que diminui sua potencialidade. Outro limitante é a recuperação do catalisador quando este é formado por pequenas partículas na escala nanométrica. Uma forma de facilitar a recuperação e reutilização do material é pela aplicação destes em forma de filme. Neste contexto, utilizar uma placa de titânio metálico (Ti) em um processo de oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO) possibilita a formação sobre o metal de uma fina camada de seu óxido, o semiconductor dióxido de titânio (TiO_2). Ainda, pesquisas recentes demonstram a incorporação de outros materiais, como o dióxido de estanho (SnO_2), para auxiliar o TiO_2 durante a fotocátalise, pela formação de heteroestruturas, que atuam na redução da taxa de recombinação das cargas fotogeradas. Assim, este trabalho teve por objetivo estudar a aplicabilidade do processo de PEO na obtenção de filmes fotocatalisadores de TiO_2 e a incorporação do SnO_2 na estrutura pela adição deste na forma de material particulado no eletrólito durante o processo de PEO. Foram estudadas a aplicação de ácido sulfúrico e fosfórico no eletrólito, bem como diferentes concentrações de SnO_2 neste. A caracterização dos filmes foi realizada utilizando as técnicas de microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) e difratometria de raios X. Os ensaios de caracterização mostraram a influência do eletrólito na fase cristalina obtida, bem como na morfologia superficial do filme. A incorporação do SnO_2 na estrutura final não pôde ser verificada, indicando que a concentração utilizada não foi suficiente para este fim. Testes de fotocátalise heterogênea na degradação dos corantes rodamina B e azul de metileno sob radiação UV mostraram a aplicabilidade do PEO na obtenção de filmes fotocatalisadores. Os filmes obtidos via PEO apresentaram

atividade após 4 ciclos, indicando a aplicabilidade do processo na obtenção de filmes fotocatalisadores com possibilidade de recuperação e reuso.

Palavras-chave: PEO, Fotocatálise Heterogênea, Heteroestruturas, Dióxido de Titânio.

ABSTRACT

CORRÊA M. T., **OBTAINING CATALYTIC PHOTO FILMS BY PLASMA-ASSISTED ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) ON METALLIC TITANIUM.** 2021. Dissertation (Masters in Materials Science), University Federal of São Carlos, Sorocaba, 2021

The literature demonstrates the use of irradiated semiconductors in the treatment of effluents in a process called heterogeneous photocatalysis, a variant of advanced oxidative processes. The applicability of semiconductors is due to their electronic structure, characterized by bands that, when excited, present charges with redox potential capable of promoting various chemical reactions. TiO_2 is the most studied semiconductor oxide for this purpose, however, it is limited by the high rate of recombination of photogenerated charges, which reduces its potential. Another limiting factor is the recovery of the catalyst when it is formed by small particles on the nanometer scale. One way to facilitate the recovery and reuse of the material is by applying them in the form of a film. In this context, using a metallic titanium (Ti) plate in a plasma-assisted electrolytic oxidation (PEO) process allows the formation of a thin layer of its oxide, the semiconductor titanium dioxide (TiO_2) on the metal. Also, recent research demonstrates the incorporation of other materials, such as tin dioxide (SnO_2), to assist TiO_2 during photocatalysis, by forming heterostructures, which act to reduce the rate of recombination of photogenerated charges. Thus, this work aimed to study the applicability of the PEO process in obtaining TiO_2 photocatalyst films and the incorporation of SnO_2 in the structure by adding it in the form of particulate material to the electrolyte during the PEO process. The application of sulfuric and phosphoric acid in the electrolyte, as well as different concentrations of SnO_2 in it, were studied. The characterization of the films was performed using the techniques of atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS) and X-ray diffractometry. The characterization tests showed the influence of the electrolyte on the crystalline phase obtained, as well as on the surface morphology of the film. The incorporation of SnO_2 in the final structure could not be verified, indicating that the concentration used was not sufficient for this purpose. Heterogeneous photocatalysis tests on the degradation of rhodamine B and methylene blue dyes under UV radiation showed the applicability of PEO in obtaining photocatalyst films. The films obtained via PEO

showed activity after 4 cycles, indicating the applicability of the process to obtain photocatalyst films with the possibility of recovery and reuse.

Keywords: PEO, Heterogeneous Photocatalysis, Heterostructures, Titanium Dioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração esquemática do princípio da fotocatalise heterogênea: 1° - absorção dos fótons; 2° - recombinação das cargas foto geradas; 3° processo de redução de oxigênio molecular; 4° processo oxidativo e formação do radical hidroxila; 5° oxidação dos contaminantes.	18
Figura 2: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de heteroestruturas; FeS ₂ – TiO ₂ . (b) Imagem em alta resolução deste mesmo material, mostrando a identificação dos materiais pelo espaçamento interplanar detectado.....	20
Figura 3: Representação esquemática de heteroestruturas dos Tipos 1 e 2. Na figura, E _{vac} representa o ponto da energia no vácuo (ponto de referência); E _c representa a energia da banda de condução; E _v representa a energia da banda de valência; E _f é a energia de Fermi; φ é o símbolo da função trabalho e χ é a eletroafinidade.	22
Figura 4: Posições de bandas de alguns semicondutores.	22
Figura 5: Representação dos fenômenos que ocorrem na superfície do metal durante a oxidação eletrolítica assistida por plasma	26
Figura 6: Curva típica da oxidação eletrolítica a plasma (PEO) pelo modo galvanostático e seus respectivos processos de formação de filme sobre o substrato.....	27
Figura 7: A) Esquema do circuito elétrico da montagem do reator de plasma. (B) Representação esquemática de uma célula para o processamento PEO.....	33
Figura 8: Esquema do processo de tratamento via PEO utilizado..	34
Figura 9: Figura detalhada do reator de fotocatalise heterogênea: (A) Localização das lâmpadas no reator; (B) Imagem frontal do reator e seus componentes de controle de parâmetros; (C) Disposição das lâmpadas na parte superior do reator; (D) Banho termostático..	36
Figura 10: Padrão de DRX da amostra de SnO ₂ sintetizada	37
Figura 11: A) Imagem do substrato mostrando as diferenças visuais entre regiões polidas e sem o polimento; (B) Áreas a serem processadas via PEO em ambos os tamanhos de placas.	37
Figura 12: Imagem de AFM do substrato de titânio metálico após polimento	39
Figura 13: Imagem MEV-EDS do substrato, junto dos elementos encontrados.....	40
Figura 14: Gráficos das médias dos dados de Tensão/Tempo e Densidade de Corrente/Tempo das amostras obtidas em H ₃ PO ₄	41
Figura 15: Imagem de AFM das amostras (A) (H ₃ PO ₄); (B) (H ₃ PO ₄)Sn15; (C) (H ₃ PO ₄)Sn30.....	42

Figura 16: Imagens de MEV e mapeamento por EDS das amostras (A) (H_3PO_4); (B) (H_3PO_4)Sn30; (C) Espectros de EDS das amostras.....	43
Figura 17: Análise de MEV/EDS de região infiltrada da amostra (H_3PO_4)Sn30.	44
Figura 18: Padrão de DRX das amostras sintetizadas em eletrólito de H_3PO_4	45
Figura 19: Gráficos das médias dos dados de Tensão/Tempo e Densidade de Corrente/Tempo das amostras obtidas em H_2SO_4	46
Figura 20: Imagem de AFM das amostras (A) (H_2SO_4); (B) (H_2SO_4)Sn15; (C) (H_2SO_4)Sn30.....	47
Figura 21: Imagens de MEV e mapeamento por EDS das amostras (A) (H_2SO_4); (B) (H_2SO_4)Sn30; (C) Espectros de EDS das amostras.....	48
Figura 22: Padrão de DRX das amostras sintetizadas em eletrólito de H_2SO_4	49
Figura 23: Processo de adsorção do corante MB sobre os filmes sintetizados em diferentes eletrólitos.	50
Figura 24: Ensaios fotocatalíticos de degradação do MB sob radiação UV	51
Figura 25: Ensaios fotocatalíticos de degradação do [RHB] sob radiação UV.	53
Figura 26: Porcentagem de degradação do corante MB sob radiação UV em quatro ciclos de reutilização dos filmes sintetizados	54

Lista de Tabelas

Tabela 1: Identificação das amostras preparadas via PEO.....	32
Tabela 2: Valores de k' e dos coeficientes de correção linear para [MB].....	52
Tabela 3: Valores de k' e dos coeficientes de correção linear para [RhB].....	53

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	9
LISTA DE FIGURAS.....	12
LISTA DE TABELAS.....	14
1.0 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Semicondutores e a fotocatalise heterogenea.....	17
1.2 Heteroestruturas.....	19
1.3 Filmes utilizados em fotocatalise heterogenea.....	22
1.4 Oxidação eletrolítica assistida a plasma – (PEO).....	27
2.0 OBJETIVO:	30
3.0 METODOLOGIA	31
3.1 Oxidação eletrolítica assistida à plasma.....	31
3.1.2 Preparo dos eletrólitos.....	31
3.2 Processo PEO.....	32
3.3 Caracterizações:	35
3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura/Espectroscopia por energia dispersiva MEV/EDS:	35
3.2.2 Difração de Raios X (DRX).....	35
3.2.3 Microscopia de força atômica:	35
3.4 Ensaios de fotocatalise heterogenea:	36
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 PEO em eletrólito de ácido fosfórico:	40
4.2 PEO em eletrólito de ácido Sulfúrico.....	46
4.3 Fotocatalise Heterogenea.....	50
5.0 CONCLUSÃO:	56
6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:	57
7.0 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA:	58

1 INTRODUÇÃO

Dentre os diversos problemas ambientais existentes na sociedade atual, a contaminação de água apresenta elevada preocupação por conta da propensa escassez desta. Corpos aquáticos vêm sofrendo com a poluição e contaminação por compostos orgânicos e inorgânicos provenientes de efluentes industriais, farmacológicos e agrícolas, como corantes, agrotóxicos e medicamentos (TERRA, 2020; NAKATA *et al.* 2012). Diante deste problema, vários métodos de tratamento de efluentes orgânicos têm sido estudados. Dentre estes métodos, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) destacam-se principalmente pela sua simplicidade e alta eficiência na degradação de contaminantes (DE MENDONÇA, 2014; FIOREZE, *et al.* 2014; ANDREOZZI *et al.* 1999). Esses processos têm como base a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{O}_2^-$, de alto poder oxidante, promovendo a degradação de compostos orgânicos em geral. (CHEN *et al.* 2010 CHIRON *et al.* 2000). Um dos métodos de POA's é a fotocatalise heterogênea, no qual a geração destes radicais se dá pela irradiação de luz sobre semicondutores (FIOREZE, *et al.* 2014; LINSEBIGLER *et al.* 1995). Os óxidos semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2), são utilizados então para degradar contaminantes persistentes. (FELTRIN *et al.*, 2013). A pesquisa em degradação de poluentes pelo método de fotocatalise heterogênea teve grande avanço após o trabalho de Fujishima e Honda publicado na revista Nature em 1972 (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Vale ressaltar que o termo fotocatalise heterogênea, ou mesmo fotocatalise, não aparece em nenhum lugar do texto (DE MENDONÇA, 2014). No trabalho de 1972, o autor relata que quando uma suspensão de TiO_2 em água é irradiada em uma célula eletroquímica, a água se oxida para produzir H_2 e O_2 . Princípio similar é utilizado na descrição do processo de geração de radicais em semicondutores excitados. Dentre várias outras possibilidades, o TiO_2 anatase é o principal semicondutor neste campo de pesquisa, sendo o mais explorado na literatura (YOU *et al.*, 2017; SERPONE *et al.*, 2012; DE MENDONÇA 2014).

Ainda antes do trabalho citado anteriormente, um estudo pioneiro das propriedades fotocatalíticas de semicondutores é encontrado na pesquisa de Markham, de 1955 (MARKHAM, 1955). Neste trabalho, vários tipos de reações químicas são promovidos por estes óxidos, e dentre estas consta a oxidação de compostos orgânicos sob radiação UV utilizando semicondutores, em particular ZnO , Sb_2O_3 e TiO_2 . Em consequência e especialmente após o trabalho de Fujishima e Honda, vários tipos de pesquisa foram realizados ao entendimento dos processos fotocatalíticos envolvidos na oxidação e

degradação de compostos orgânicos promovidas por uma grande variedade de semicondutores, especialmente aqueles em escala nanométrica (MOURÃO *et al.* 2009; DE MENDONÇA 2010).

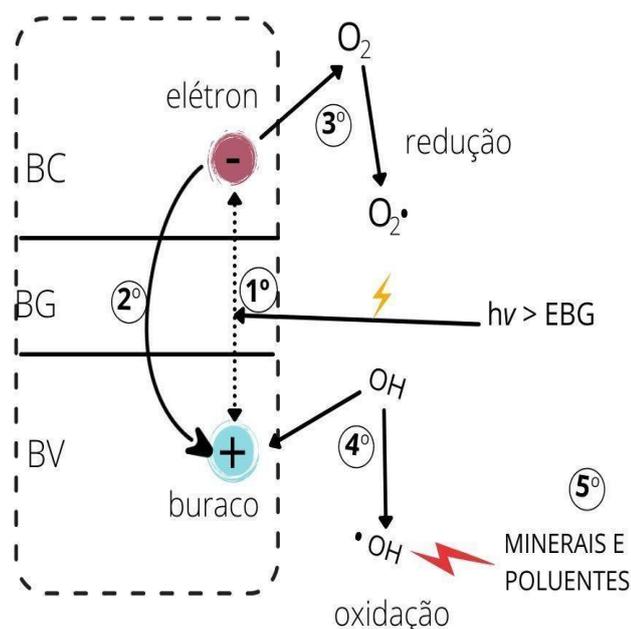
1.1 Semicondutores e a Fotocatálise Heterogênea

A estrutura eletrônica de um semicondutor é caracterizada por bandas de valência (BV) preenchida e bandas de condução (BC) vazias, quando no estado fundamental, onde a diferença de energia entre estas bandas é chamada de banda proibida (BG), sendo que nesta região não existem níveis de energia passíveis de serem ocupados pelos elétrons (DE MENDONÇA *et al.*, 2014; MOURÃO *et al.*, 2009; NAKATA; FUJISHIMA, 2012). A fotocatalise heterogênea envolve em seu processo de funcionamento a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial, a partir da absorção de fótons pelo semicondutor. Quando um fóton com energia igual ou superior a BG incide sobre a superfície de um semicondutor, pode ocorrer a excitação de um elétron (e^-) da BV para BC, gerando por consequência um buraco (h^+) na BV (DE MENDONÇA, 2014; HENDERSON, 1999). A Figura 1 apresenta de forma simplificada os processos que ocorrem no semicondutor após a sua ativação. Adicionalmente, também é apresentado um dos mecanismos de degradação de contaminantes. O processo se inicia pela absorção de um fóton de energia igual ou superior ao valor de BG, seguido da formação das cargas negativas e positivas, elétron (e^-) e buraco (h^+). Estas cargas fotogeradas possuem um tempo de vida da ordem de nanossegundos, e quando o elétron retorna ao seu estado inicial, tem-se o denominado processo de recombinação, deletério para a atividade fotocatalítica do semicondutor, uma vez que estas cargas fotogeradas devem atingir a superfície do material e promover as pertinentes reações de oxirredução. (DE MENDONÇA *et al.* 2014; GAYA; ABDULLAH. 2008; GRATZEL, 2001).

Grupos hidroxilas ou água adsorvidos na superfície do material semicondutor podem ser oxidados a radicais $\cdot\text{OH}$, que possuem potencial para oxidar diversos compostos orgânicos em sequência (DE MENDONÇA, 2014; GOESMANN; FELDMANN, 2010). Contaminantes podem ainda ser diretamente oxidados pelos buracos na BV, desde que ocorra em uma etapa anterior a adsorção destes na superfície da partícula. Dentre os diversos fatores que influenciam na fotoatividade dos semicondutores, destacam-se sua área superficial específica cristalinidade, natureza e/ou quantidade de grupos/espécies presentes na superfície do semicondutor, exposição

preferencial de um plano cristalino mais reativo e o potencial redox das BV e BC (DE MENDONÇA; RIBEIRO, 2011).

Figura 1: Ilustração esquemática do princípio da fotocatalise heterogênea: 1° - absorção dos fótons; 2° - recombinação das cargas foto geradas; 3° processo de redução de oxigênio molecular; 4° processo oxidativo e formação do radical hidroxila; 5° oxidação dos contaminantes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar dos recentes desenvolvimentos na linha de pesquisa da fotocatalise heterogênea, ainda existem diversas limitações que necessitam de pesquisas para serem superadas. Algumas dessas limitações científicas atuais incluem a alta taxa de recombinação das cargas, representada na Figura 1 pelo 2° processo. Essa alta taxa de recombinação evita a formação de radicais na superfície do material, impedindo a promoção de reação de oxirredução do processo fotocatalítico. Outra limitação física do uso do semicondutor diretamente como material particulado é a difícil recuperação e reutilização destes. Para a recuperação e reutilização destes materiais quando aplicados na forma nanométrica, é necessária a separação do pó e sua secagem para o possível reuso, processos que requerem tempo e recursos, elevando o custo do tratamento de efluentes ou reduzindo o reuso do fotocatalisador. Por outro lado, o interesse na aplicação do material nanoparticulado é pela elevada área superficial específica apresentada pelos

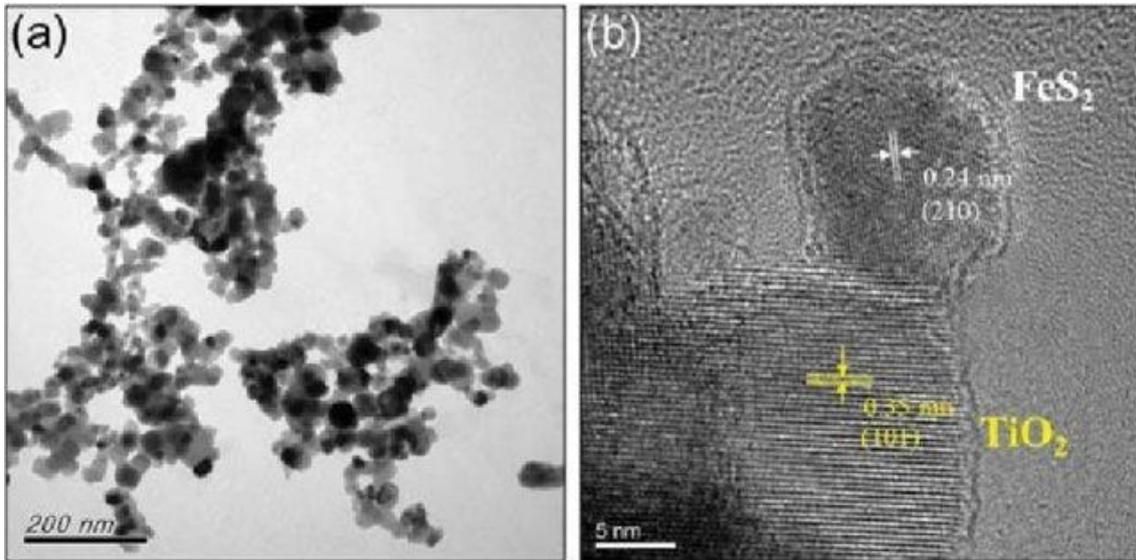
materiais nesta escala (DE MENDONÇA; RIBEIRO, 2011; DE MENDONÇA, 2014; GOESMANN; FELDMANN, 2010; DE MENDONÇA *et al.* 2014; GAYA; ABDULLAH. 2008; GRATZEL, 2001; MOURÃO *et al.*, 2009; NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

Para entender as limitações da alta taxa de recombinação, é necessário explorar como o processo ocorre. A recombinação do par elétron-buraco (e^-/h^+) formado no semicondutor, representado pelo 2º processo da Figura 1, ocorre dentro de nanossegundos, impossibilitando a migração das cargas para a superfície do semicondutor e posterior formação dos radicais responsáveis pela degradação das moléculas complexas, o que reflete de forma negativa na performance do fotocatalisador (TEOH, *et al.* 2012). Deve-se destacar a necessidade da presença de O_2 durante o processo fotocatalítico, pois este é passível de redução, capturando o e^- excitado na BC e tornando o processo de recombinação mais lento, representado pelo 3º processo da Figura 1 (DE MENDONÇA, 2014). Para isso, a banda de condução com o elétron deve ter um potencial de redução capaz de reduzir o oxigênio molecular. Esta limitação está entre os motivos de apenas alguns semicondutores terem capacidade para ser aplicados como fotocatalisadores (TEOH, *et al.* 2012; MARQUES, 2017). Assim, conseqüentemente, alguns materiais semicondutores não possuem capacidade, ao menos nas condições padrão, de reduzir o oxigênio molecular, o que necessariamente leva a um aumento na taxa de recombinação, uma vez que os elétrons na BC não são capturados. De modo a contornar este problema, algumas estratégias têm sido adotadas para aumentar o tempo de vida do par elétron-buraco (e^-/h^+) (JANG, 2012).

1.2 Heteroestruturas

Uma destas estratégias é o desenvolvimento de materiais nanoestruturados alternativos, como é o caso das heteroestruturas, que são sistemas contendo mais de um material em uma mesma partícula (QU; DUAN, 2013). Este tipo de material tem ganhado destaque em pesquisas recentes por conta de suas propriedades adequadas para aplicação em fotocatalise (BUENO, 2019), uma vez que, a depender da configuração, estas podem diminuir a taxa de recombinação do par elétron-buraco (CHATCHAI, 2009; NIU, 2010; JANG, 2012; CHANDRASEKHARAN, 2000). Um exemplo de heteroestrutura é apresentado na Figura 2 a seguir, onde é possível visualizar uma interface entre materiais distintos, uma das características das heteroestruturas.

Figura 2: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de heteroestruturas; FeS₂ – TiO₂. (b) Imagem em alta resolução deste mesmo material, mostrando a identificação dos materiais pelo espaçamento interplanar detectado.



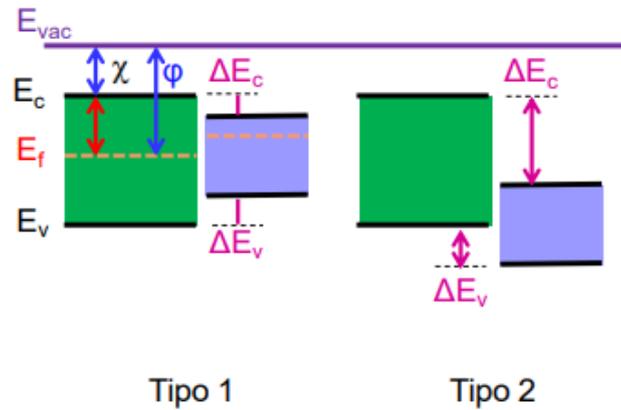
Fonte: (KUO *et al.* 2018)

As heteroestruturas podem ser classificadas em diversos tipos, dependendo da relação entre as bandas de energia dos materiais envolvidos no processo, sua composição química e na forma como ambos interagem entre si. A Figura 3 traz dois tipos possíveis de heteroestruturas relevantes para este trabalho.

Heteroestruturas ou heterojunções e seus tipos têm características específicas, tornando-as mais adequadas para determinadas aplicações. Dependendo das propriedades eletrônicas resultantes da criação das interfaces entre os diferentes materiais, a adequação de uma ou outra heteroestrutura para o processo está diretamente relacionada à transferência de carga que ocorre na interface destes (DE MENDONÇA, 2014). Essa migração se deve à diferenças no potencial químico dos elétrons na estrutura cristalina, relacionada ao nível de Fermi. A direção do movimento das cargas é regida pela função trabalho de cada material e ocorrerá até que o equilíbrio termodinâmico necessário seja estabelecido (KAMAT, 2012; DE MENDONÇA, 2014).

Figura 3: Representação esquemática de heteroestruturas dos Tipos 1 e 2. Na figura, E_{vac} representa o ponto da energia no vácuo (ponto de referência); E_c representa a energia da

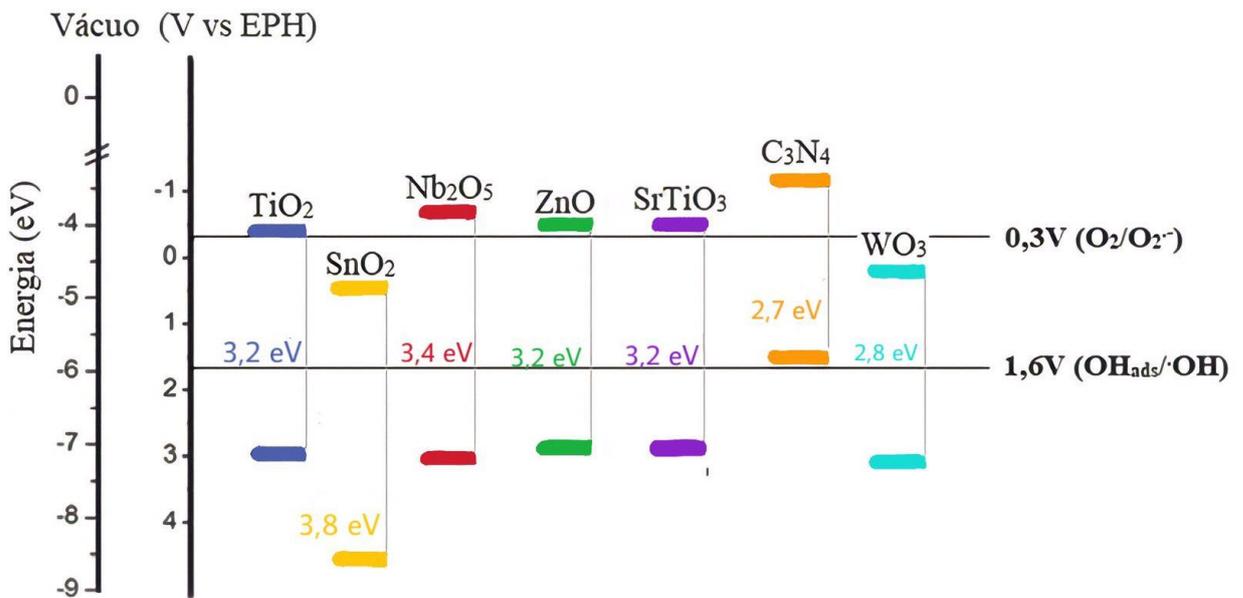
banda de condução; E_v representa a energia da banda de valência; E_f é a energia de Fermi; ϕ é o símbolo da função trabalho e χ é a eletroafinidade.



Fonte: (De Mendonça, 2014.)

A heteroestrutura mais adequada para aplicação em fotocatalise heterogênea é a do Tipo 2 (ZHENG, 2007; HUANG, 2013). Isto se deve à relação entre as bandas dos semicondutores, que, por conta do necessário alinhamento no nível de Fermi, ocasiona a migração das cargas foto geradas (e^- e h^+) em direções opostas, reduzindo assim sua taxa de recombinação (DE MENDONÇA, 2014). Neste sentido, a fim de se explorar possíveis combinações de semicondutores adequados para formação de heteroestrutura do Tipo 2, a Figura 4 demonstra a posição de bandas de alguns semicondutores.

Figura 4: Estrutura de bandas de alguns semicondutores.



Fonte: (Adaptado de BUENO *et al.* 2019)

Neste sentido, considerando o possível movimento de cargas na heteroestrutura do Tipo 2, um semicondutor com posições de banda adequadas passaria a atuar como o O_2 em um sistema fotocatalítico, capturando elétrons fotogerados, como representado na Figura 1, ainda que seja importante a presença deste composto na superfície do semicondutor, para que haja todo o processo de fotodegradação (DE MENDONÇA, 2014).

Uma possível combinação de semicondutores adequada para fotocatalise heterogênea é entre o TiO_2 anatase e SnO_2 rutilo, como largamente descrito na literatura (TADA *et al.* 2022; QURESHI *et al.* 2021; YANG *et al.* 2020). A utilização de uma heteroestrutura entre TiO_2 e SnO_2 em processos de fotocatalise heterogênea é adequada por conta das características químicas e físicas destes materiais, como baixa solubilidade em água, estabilidade em meios ácidos e alcalinos, dentre outras (DE MENDONÇA, 2010).

1.3 Filmes utilizados em fotocatalise heterogênea

O desafio tratado anteriormente não é o único que existe ao se utilizar do processo de fotocatalise heterogênea pela aplicação de semicondutores ativados. Como mencionado anteriormente, o problema da reutilização dos materiais é também de interesse. Apesar de materiais particulados apresentarem maior área disponível para promover reações catalíticas, é necessária uma etapa posterior de tratamento, como a sedimentação-filtração, resultando na perda de massa do fotocatalisador e encarecimento do processo. Ademais, materiais de alta densidade tendem a se aglomerar e sedimentar, dificultando sua aplicação prática (LI, *et al.* 2013). Uma alternativa para esta condição é a utilização do semicondutor imobilizado, especificamente na forma de filmes finos (MOURÃO, *et al.* 2009). A aplicação do fotocatalisador na forma de filmes apresenta-se como promissora, entretanto, necessita ainda ser aprimorada. Os filmes provenientes de materiais particulados possuem a habilidade de conservar as propriedades fotoquímicas das partículas e nanopartículas semicondutoras e, assim, reagir fotocataliticamente com a mesma eficiência em sua região de ação, sendo similar o processo de fotocatalise heterogênea para filmes e partículas em suspensão, diferenciando-se na área exposta apenas (MACEDO, *et al.* 2006; MOURÃO, *et al.* 2009). Desta forma, a aplicação de filmes possibilita a posterior reciclagem e reutilização, aumentando o tempo de vida do

catalisador e diminuindo os custos de aplicação, apesar da menor atividade catalítica ocasionada pela perda de área superficial, responsável pela fotoatividade (ROVERI, *et al.* 2010). Esta diminuição na atividade fotocatalítica de semicondutores aplicados na forma de filmes pode ser superada ao se realizar a síntese do fotocatalisador aderido a outro semicondutor, formando uma heteroestrutura do Tipo 2, o que também se configura um grande desafio científico a ser superado na área de ciência dos materiais (DE MENDONÇA, 2014).

1.4 Oxidação eletrolítica assistida a plasma – (PEO)

O método de síntese baseado na eletrólise assistida por plasma é utilizado no crescimento de óxidos sobre determinados metais, denominados metais válvula (STOJADINOVIC, 2013). O processo eletrolítico produz na superfície do metal uma fina camada de filme baseado em óxidos, podendo ser incorporados componentes do eletrólito no qual o processo é efetuado. Dado o exposto, o processo de PEO – do inglês *Plasma Electrolytic Oxidation* - é uma alternativa de produção e síntese de filmes imobilizados na superfície do substrato, possibilitando a oxidação do metal em diversas fases cristalinas, além de criar uma abertura para a produção de heteroestruturas ou dopagem de semicondutores (STOJADINOVIC, 2013; STOJADINOVIC, 2018).

O plasma pode ser definido como um gás ionizado constituído por elétrons, íons (positivos e negativos), átomos, moléculas de gás (excitados ou não) e fótons (YASUDA, 1985; GIANELLI 2014). Devido à presença de substâncias reativas e energéticas, o plasma pode ser empregado para modificar a superfície de materiais no estado sólido. A alteração da superfície destes materiais está diretamente relacionada a alguns fatores no processo PEO, tais como temperatura de operação, intensidade da corrente aplicada, concentração do eletrólito que fornecerá íons para o sistema, nanopartículas acrescentadas, entre outros (LIEBERMAN *et al.* 1994; MOROSOFF, 1990; GIANELLI, 2014).

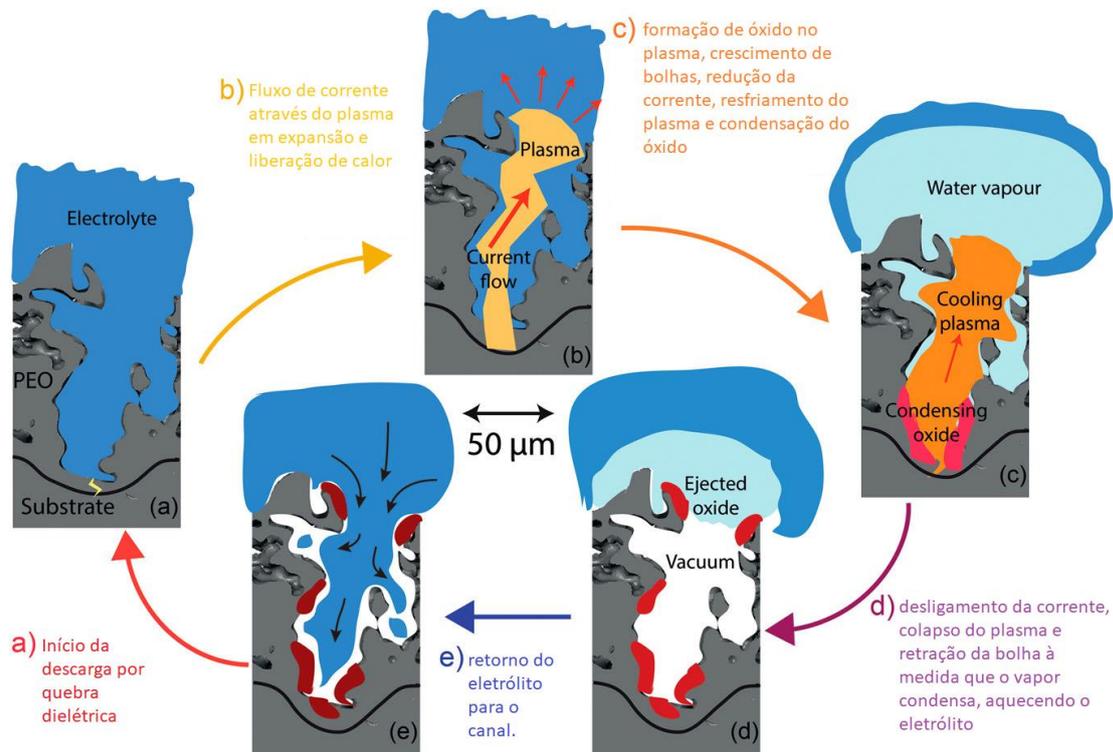
Para que o tratamento de superfícies por plasma seja realizado, como o do método PEO, é necessário fornecer energia ao sistema, seja a partir de temperatura, pressão ou diferença de potencial. Especificamente no processo PEO, considerado um plasma autogerado, tem-se uma diferença de potencial (ddp) em uma solução eletrolítica, ou seja, com cátions e ânions dispersos. Esta ddp gera junto da variação na corrente do sistema, centelhas e arcos (*sparks*) de plasma em um dos eletrodos da solução. Quando a diferença de potencial entre os dois eletrodos imersos na solução aquosa ultrapassa um determinado

valor, inicia-se o rompimento da resistência dielétrica do material, elevando a temperatura do sistema e criando os *sparks*, que alteram a superfície do material. (KELLOGG, 1950; HICKLING, 1971; HICKLING *et al.* 1964; GARBARZ-OLIVIER *et al.*, 1978; GIANELLI, 2014).

A Figura 5 detalha as etapas do processo. As diferenças entre a área da interface dos eletrodos (eletrodo de trabalho e contra eletrodo) imersos na solução eletrolítica geram diversas alterações no campo elétrico. Quando tais eletrodos possuem uma grande diferença de área superficial, ocorre um aumento do campo elétrico ao redor do eletrodo de menor área (anodo), o que provoca seu aumento de temperatura (processo (A) e (B) da Figura 5). Após algum tempo, a solução próxima ao anodo começa a gerar gases, que formarão um invólucro gasoso (bolhas) em sua superfície (processo (B) e (C) na Figura 5), invólucros estes onde acontecem o plasma (PAULMIER *et al.* 2007; GIANELLI 2014). O gás destes invólucros, ao aumentar sua temperatura, modifica a ddp, como consequência da significativamente inferior condutividade elétrica comparada ao do eletrólito. Com o aumento gradativo da tensão ou corrente elétrica com o passar do tempo de anodização, ocorre a aparição dos *sparks* na superfície do eletrodo de trabalho (anodo).

Os *sparks* iniciam o processo de ionização do gás, originando uma descarga elétrica dentro das bolhas, que se estende por toda a superfície do anodo, recobrando-o, com uma camada superficial contínua (Processo (C) e (D) na Figura 5). Para controlar tal camada, é necessário regular algumas variáveis do processo, tais como a própria ddp aplicada, características físicas do plasma dependentes do material, tempo de tratamento, resistência elétrica da solução eletrolítica e características físico-químicas do próprio ânodo, como área, composição elementar e espessura (PAULMIER *et al.* 2007, GIANELLI, 2014). Após isso há o resfriamento da superfície do eletrodo, ocasionando a condensação e solidificação do material que havia sofrido a transformação em plasma, em formato de óxido (processo (E) na Figura 5).

Figura 5: Representação dos fenômenos que ocorrem na superfície do metal durante a oxidação eletrolítica assistida por plasma.

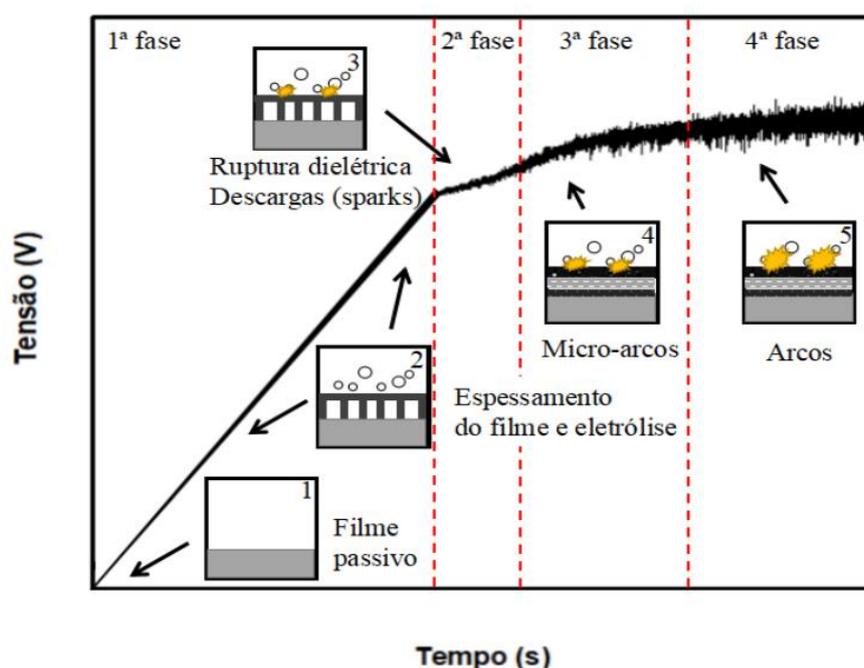


Fonte: (CLYNE; TROUGHTON, 2019)

Este sistema descrito anteriormente pode ser representado em um gráfico, como mostrado na Figura 6. Aplicando uma diferença de potencial no tratamento de eletrólise convencional, o sistema gera uma reação governada por leis eletroquímicas, como as leis de Faraday. Para o processo realizado pelo método PEO, na primeira fase, indicado na Figura 6 como filme passivo, a oxidação do metal base (eletrodo de trabalho) é semelhante à forma que ocorre durante a anodização regular, ou seja, sem a presença de descargas de plasma. Quando o potencial de corrosão do metal é atingido, o filme começa a se dissolver e um novo filme mais poroso e espesso começa a se formar, chamado de área de espessamento do filme (região da primeira fase do gráfico). Em tensões próximas à segunda fase, ocorre a ruptura dielétrica, iniciando o processo de centelha já evidenciado como “*spark*”, espalhando-se ao redor do eletrodo, permitindo a formação de um filme contínuo e uniforme em sua superfície. Durante a segunda fase, há o crescimento do filme, e nesse processo a resistividade da superfície do substrato aumenta, evitando assim o aparecimento de um plasma com maior uniformidade na superfície, gerando micro-arcos, presentes na terceira fase do gráfico, proporcionando maior adesão do filme por conta da fusão do substrato. Porém, quando a tensão aumenta para um nível superior à região onde

acontecem os micro-arcos ou micro-descargas, estes arcos se tornam maiores e com maior quantidade de carga, representados na quarta fase da Figura. Estes arcos em questão podem se tornar intensos e até mesmo migrar da região do eletrólito para a superfície do mesmo, danificando o filme e causando defeitos superficiais (LIU *et al.*, 2018; TRIVINHO-STRIXINO; SANTOS; SIKORA, 2017; PISSOLITO, 2021).

Figura 6: Curva típica da oxidação eletrolítica a plasma (PEO) pelo modo galvanostático e seus respectivos processos de formação de filme sobre o substrato.



Fonte: Adaptado de (DEHNAVI *et al.*, 2014; YEROKHIN *et al.*, 1999; GIANELLI, 2014; PISSOLITO 2021).

Os estudos envolvendo filmes obtidos via PEO têm explorado de forma importante a alta área superficial específica do revestimento (devido aos seus altos níveis de porosidade). Em estudos recentes, entre os anos de 2015 e 2021, óxidos anódicos como TiO_2 obtidos por oxidação eletrolítica a plasma (PEO) foram investigados em relação à atividade fotocatalítica para a fotodegradação de diferentes poluentes. Na investigação de Franz *et al.* (Franz, 2016) a partir do processo de PEO galvanostático, o óxido anódico de TiO_2 foi obtido em uma solução eletrolítica resfriada (20 a $-3,5^\circ\text{C}$), resultando em amostras mais facilmente reproduzíveis, e foram aplicadas na fotodegradação de corantes. Um outro trabalho realizado por Friedemann *et al.* (Friedemann, 2018) investigou a estrutura cristalina do mesmo óxido anódico TiO_2 por PEO e relacionou os resultados

com a atividade fotocatalítica para a fotodegradação dos corantes rodamina B e azul de metileno. Os estudos demonstraram que altas proporções de fase anatase, presença de fase rutilo e tamanhos de cristalito entre 30 nm e 40 nm demonstraram resultados mais eficientes na degradação fotocatalítica dos corantes utilizados.

A fotocatalise heterogênea com óxidos anódicos obtidos por PEO também pode ser aplicada na redução de outros poluentes. A redução de metais pesados utilizando TiO_2 e radiação solar foi explorada por Delgado *et al.* (DELGADO *et al.* 2018). A partir do processo de PEO foi obtido o óxido anódico de titânio com a incorporação de enxofre em um filme semiconductor, a partir da adição de ácido H_2SO_4 e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ em solução eletrolítica para a síntese dentro do reator de plasma. As amostras obtidas apresentaram redução de Cr (VI) de 99,5% em 120 minutos sob luz solar. Interessantemente, a eficiência de redução foi mantida durante oito ciclos de reutilização, mostrando a alta aderência e resistência do material formado. Outro exemplo da estratégia de incorporação de material do eletrólito no filme obtido via PEO é o trabalho de Kim *et al.* (Y. S. KIM, 2016), onde o óxido anódico de TiO_2 foi incorporado com Fe_2O_3 a partir da adição de FePO_4 à solução eletrolítica, e os ensaios fotocatalíticos demonstraram que a presença de Fe_2O_3 no semiconductor favoreceu a fotodegradação de azul de metileno sob radiação visível. Outros estudos recentes de dopagem anódica por PEO são as investigações de STOJADINOVIC *et al.*, onde ferro (STOJADINOVIC, 2018) e estanho (STOJADINOVIC, 2017) foram introduzidos a partir das soluções eletrolíticas e aderidos ao anodo durante o processo de PEO, resultando em óxidos anódicos mistos de TiO_2 -Fe e TiO_2 -Sn. Em ambos os casos de dopagem, os autores analisaram maior atividade fotocatalítica na degradação do corante alaranjado de metila.

Além das propriedades morfológicas e elétricas que possibilitam aplicação como fotocatalisador, o filme anódico de TiO_2 obtido por PEO também apresenta propriedades bactericidas sob ação do UV. A inativação de bactérias utilizando TiO_2 obtido via PEO foi estudada recentemente por Ferreira *et al.* (FERREIRA, 2020). A bactéria *S. bongori* foi inativada utilizando o óxido anódico TiO_2 devido a morfologia e microestrutura do material sintetizado por PEO, e a eficiência de inativação das bactérias foi relacionada com poros de diâmetros com dimensões superiores às da *S. bongori*, além de maiores tamanhos de cristalito para a amostra mais ativa, comparada entre as amostras preparadas.

A incorporação de nanopartículas dispersas no eletrólito durante o processo PEO é outra importante estratégia para modificação do filme sintetizado. Diversos trabalhos relatam a deposição de diferentes tipos de nanopartículas sobre filmes oxidados na

superfície do substrato durante o processo PEO (ROKNIAN *et al* 2018; SARBISHEI *et al* 2016; MASHTALYAR *et al* 2017; MASHTALYAR *et al* 2019 ARUN *et al* 2016).

No trabalho de ARUN *et al* 2016, os pesquisadores utilizaram um substrato de zircônio para realizar um recobrimento da superfície pelo método PEO, utilizando para tal nanopartículas de Al_2O_3 , CeO_2 e ZrO_2 . O tratamento evidenciou variações na resistência a corrosão e choques mecânicos, evidenciando melhoras principalmente no eletrólito em que foi adicionado nanopartículas de CeO_2 . Já no trabalho de SARBISHEI *et al* 2016, foram estudadas diferentes quantidades de nanopartículas de óxido de alumínio (0, 3, 6 e 10 g/L) adicionadas ao eletrólito durante o processo de síntese PEO pelo recobrimento de um substrato de titânio, obtendo alterações na resistência a corrosão do material sintetizado conforme se variava a concentração de alumina no eletrólito. Nos artigos publicados por MASHTALYAR *et al* (2017; 2019) foi estudada a incorporação de nanopartículas de TiN em um substrato de magnésio MA8 e a mudança na resistência a choques mecânicos (MASHTALYAR *et al* 2017) e características de resistência ao desgaste (MASHTALYAR *et al* 2019), onde em ambos os trabalhos a presença das nanopartículas gerou resultados positivos. No trabalho de ROKNIAN *et al* 2018, foi estudada a incorporação de nanopartículas de ZnO dispersas no eletrólito do processo PEO em um substrato de titânio puro, sendo observada uma distribuição homogênea de ambos os óxidos (ZnO e TiO_2) na superfície do substrato. Ao se estudar suas características antibacterianas e resistência a corrosão, foi observada uma melhora nas características do material obtido pelo processo com nanopartículas em comparação a processo sem nanopartículas.

Desta breve revisão bibliográfica é patente a aplicabilidade do processo de PEO na obtenção de filmes heteroestruturados para fotocatalise heterogênea. Adicionalmente, é de grande interesse científico e tecnológico a heteroestrutura $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$. Assim sendo, torna-se atraente a incorporação de nanopartículas de SnO_2 em um eletrólito para processo PEO, utilizando como substrato o titânio metálico, estratégia explorada no presente trabalho, visando tanto a heteroestrutura quando a obtenção de um filme de fácil recuperação com possibilidade de reutilização.

2.0 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de filmes fotocatalisadores baseados em TiO_2 obtidos pelo processo de oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO) em titânio metálico e a modificação destes para aplicação em processos de fotocatalise heterogênea em meio aquoso.

Para atingir tal objetivo, tem-se os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolvimento e caracterização de filmes fotocatalisadores baseados em TiO_2 , variando-se as condições de eletrólise e do eletrólito;
- Ensaio de fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes sob radiação UV;
- Testes de reutilização e estudo de relação estrutura/propriedade do material.

3.0 METODOLOGIA

Nesta seção será apresentado inicialmente o procedimento de preparo do substrato de titânio metálico a ser utilizado no processo de PEO e dos eletrólitos, seguido pela descrição do procedimento em si. Posteriormente estão descritas as caracterizações efetuadas. E por fim, o procedimento seguido nos testes de fotocatalise heterogênea e a reutilização dos substratos.

3.1 Oxidação eletrolítica assistida à plasma

Para o procedimento de modificação superficial das placas metálicas de titânio, os substratos foram preparados em duas diferentes dimensões, a saber 2 x 1 cm e 1,7 x 0,8 cm. Estas diferentes proporções se deveram à aplicabilidade do material no processo de PEO, de modo a se limitar a temperatura a ser atingida. A espessura das placas é de 0,1 cm. Posteriormente ao corte, os substratos foram lixados em politriz com lixas apresentando granulações de 200, 400, 600, 800 e 1200 grãos. Por fim, os substratos foram lavados com água deionizada e detergente e secos em estufa a 150 °C por 2 h.

3.1.2 Preparo dos eletrólitos

O eletrólito utilizado durante o PEO influencia fortemente a composição e morfologia final do filme óxido obtido. Assim, foram estudados diferentes tipos de eletrólitos neste trabalho, variando-se o ácido utilizado e a inserção de nanopartículas dispersas neste. Os ácidos escolhidos como eletrólitos foram o H₂SO₄ e o H₃PO₄, ambos aplicados na concentração de 0,3 mol/L.

Adicionalmente, foram também adicionadas quantidades diferentes de SnO₂ nanoparticulado. Para a síntese deste, foi utilizada a metodologia descrita por Leite *et al.* (2004). Assim, acrescentou-se 0,282g de SnCl₂ em 50 mL de etanol absoluto. Posteriormente e sob agitação, gotejou-se lentamente 11,25 mL de H₂O, levando-se à precipitação de um sólido. Esta mistura foi inserida em uma membrana semipermeável para realização de diálise e eliminação dos ânions Cl⁻, que foi seguido continuamente com testes de precipitação com o AgNO₃. Ao fim do processo, o material sólido foi seco em estufa à 60 °C.

A Tabela 2 a seguir apresenta o conjunto de amostras estudado, mostrando o ácido utilizado no eletrólito e a quantidade de SnO₂ inserida neste, bem como a nomenclatura utilizada.

Tabela 1: Identificação das amostras preparadas via PEO.

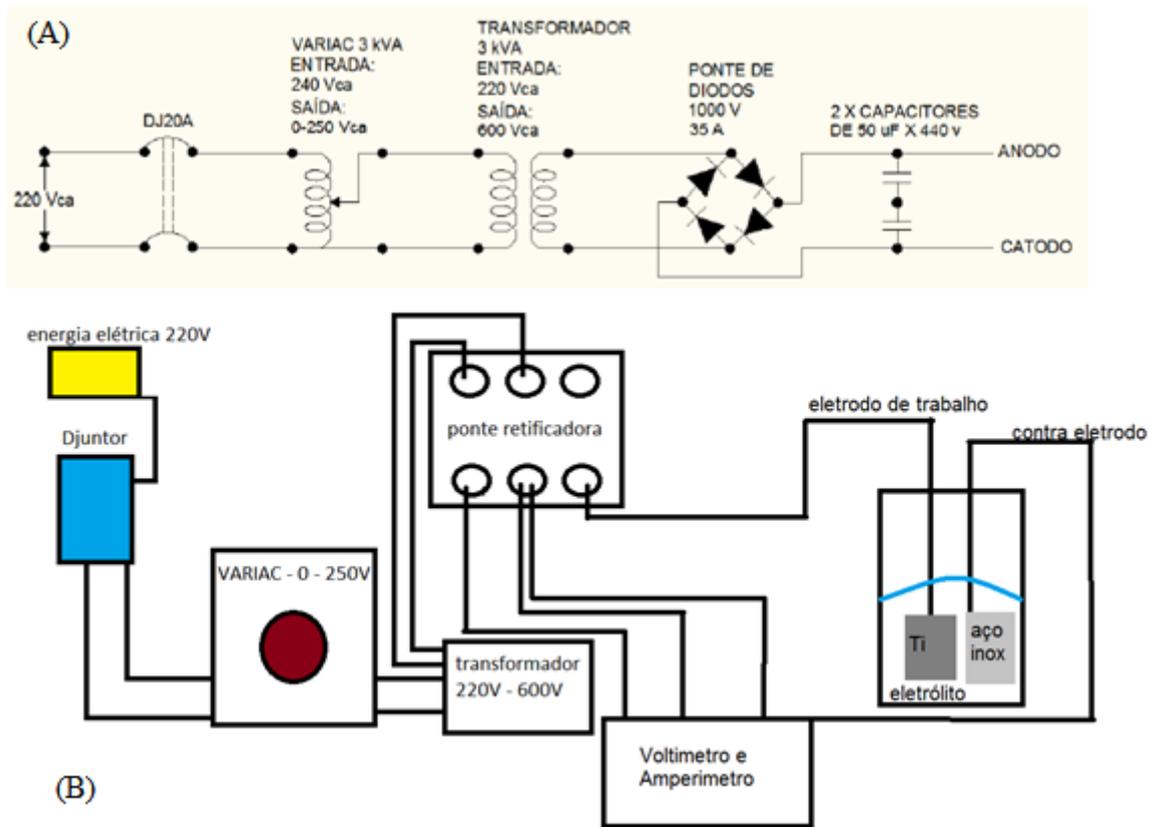
Amostra	Ácido	SnO ₂ (g/L)
(H ₃ PO ₄)	Ácido Fosfórico	---
(H ₃ PO ₄)Sn15	Ácido Fosfórico	0,15
(H ₃ PO ₄)Sn30	Ácido Fosfórico	0,30
(H ₂ SO ₄)	Ácido Sulfúrico	---
(H ₂ SO ₄)Sn15	Ácido Sulfúrico	0,15
(H ₂ SO ₄)Sn30	Ácido Sulfúrico	0,30

Fonte: Elaboração Própria

3.2 Processo de PEO

O reator de eletrólise assistida a plasma, ou reator PEO, é um equipamento que se baseia em anodização através de correntes contínuas ou pulsadas, como já mencionado. O reator utilizado neste trabalho está esquematicamente representado na Figura 7 a seguir.

Figura 7: (A) Esquema do circuito elétrico da montagem do reator de plasma. (B) Representação esquemática de uma célula para o processamento PEO.



Fonte: Elaboração própria.

No reator apresentado na Figura 7 apenas um capacitor conectado diretamente na ponte de diodos foi aplicado. Esta adaptação regula a tensão máxima de trabalho para 440V, mantendo assim a funcionalidade e a integridade do capacitor, responsável por transformar a corrente alternada provinda do sistema elétrico comum em contínua, necessária para uma síntese galvanostática ou potenciostática pelo método PEO.

A existência de dois multímetros no reator se deve a necessidade de se analisar as variações de tensão e densidade de corrente da amostra. Estes dados são necessários pois grandes variações podem alterar significativamente a área superficial e qualidade do filme da amostra.

Análises efetuadas no equipamento utilizado constatou que sem um controle de temperatura, a densidade máxima suportada sem evaporação rápida do eletrólito é de 2 A (CARVALHO 2015). A voltagem do equipamento varia entre 0 e 250 V, sofrendo uma ampliação através do transformador 220V-660V. Portanto, a voltagem máxima que pode

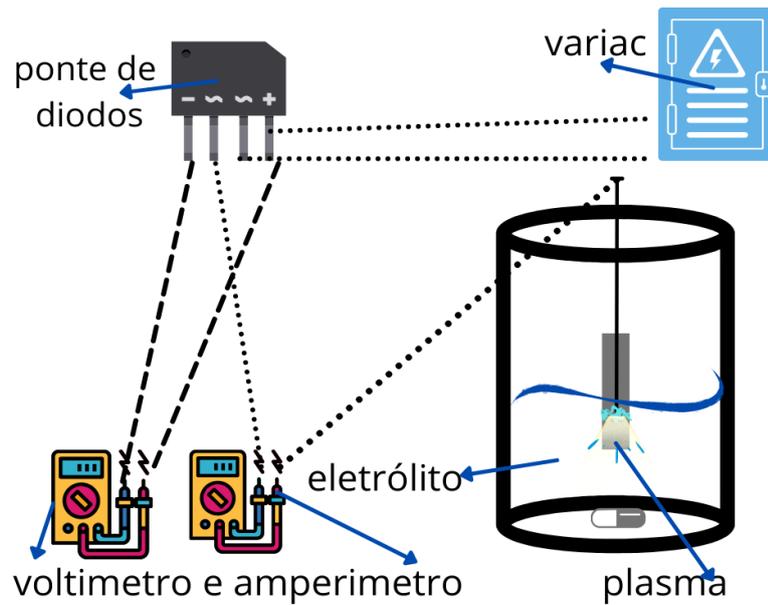
ser empregada nesse sistema para síntese por PEO é 660V (GIANELLI, 2014). No presente trabalho, o valor de voltagem foi diferente para as diferentes soluções eletrolíticas, com o intuito de respeitar seus limites inferiores e superiores de plasma e ruptura dielétrica.

Seguindo o método de síntese utilizado por Sikora et. al. (SIKORA, M. S. 2011) com a solução do eletrólito de ácido fosfórico (H_3PO_4), utilizou-se uma tensão de no mínimo 300 V em titânio metálico para se alcançar a ruptura dielétrica. Logo, foi utilizada uma faixa de 290 a 320 V, respeitando os limites e controles do equipamento utilizado no trabalho. Esta faixa de tensão foi utilizada em todas as amostras contendo H_3PO_4 .

Por outra via, seguindo o método de síntese descrito previamente na literatura (STOJADINOVIĆ, S, 2018) com a solução do eletrólito de ácido sulfúrico (H_2SO_4), utilizou-se uma tensão de no mínimo 160 V em titânio metálico para se alcançar a ruptura dielétrica. Logo, foi-se utilizado uma faixa de 160 a 190 V, respeitando os limites e controles do equipamento utilizado no trabalho. Assim como no anterior, esta faixa de tensão foi utilizada em todas as amostras contendo H_2SO_4 .

Após todos os circuitos conectados, o eletrólito foi colocado no béquer e neste foram conectados eletrodo e contra eletrodo. A área exposta foi fixada em 0,8 cm², isolando o eletrodo com politetrafluoretileno, medindo-se com um paquímetro analógico em aço graduado milimetricamente. O substrato de Ti metálico foi preso em uma haste de metal conectada ao reator, e o mesmo foi imerso em 400 mL de eletrólito previamente preparado. A partir deste ponto, se iniciou a carga elétrica no sistema, iniciando o disjuntor e colocando o Variac na tensão definida para o eletrólito. O tempo para que seja alcançada a voltagem de trabalho é de 35 segundos para o eletrólito de ácido sulfúrico (160-180 V), e 45 segundos para o eletrólito de ácido fosfórico (290-310 V), respeitando o limite máximo de corrente do sistema, que pode se elevar até 2 A sem causar danos ao equipamento. Após a quebra dielétrica e a aparição dos *sparks*, iniciou-se a leitura dos multímetros por exatos 60 segundos, tendo sido a energia elétrica desligada após esse tempo de síntese assistida por plasma. A Figura 8 ilustra o processo.

Figura 8: Esquema do processo de tratamento via PEO utilizado.



Fonte: Elaboração própria

3.3 Caracterizações

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura/Espectroscopia por energia dispersiva de raio X (MEV/EDS)

Na microscopia eletrônica de varredura, um canhão de elétrons dispara um feixe sobre a amostra a ser analisada. A partir da interação entre o feixe de elétrons e a superfície das amostras anodizadas, foram obtidas as micrografias relatadas neste estudo. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o JEOL JSM-6510, e as análises foram realizadas na Embrapa Instrumentações em São Carlos-SP. Também foi utilizado o mesmo equipamento para se estudar a composição da superfície a partir da espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).

3.2.2 Difratometria de raio X (DRX)

A difração de raios X parte do princípio de incidência de um feixe de raios X sobre a amostra. A partir da interação entre o feixe e a amostra analisada, é possível obter-se os difratogramas, onde diferentes fases cristalinas do material podem ser identificadas. Para o presente trabalho, as análises foram realizadas utilizando o DRX da Thermo Scientific, modelo número 6742A-1USS-SN, localizado nas dependências da Embrapa Instrumentação – São Carlos.

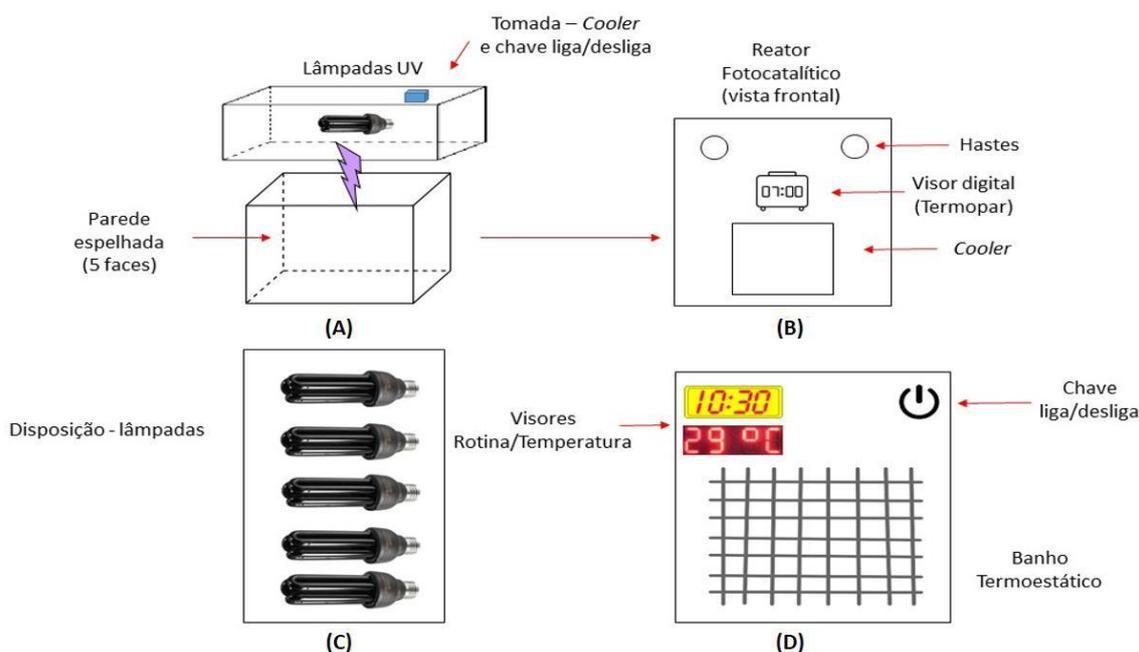
3.2.3 Microscopia de força atômica (AFM)

A análise por microscopia de força atômica (AFM) utiliza a força de interação entre átomos para analisar e mapear a topografia e profundidade da superfície de um material. A análise por microscopia de força atômica (AFM) neste trabalho foi realizada em um AFM – SPM 9700 – Shimadzu com ponta sem contato, por conta da alta resistência do material analisado e sua alta rugosidade. A análise consiste em analisar a variação da interação da ponta do equipamento com uma pequena região da amostra. As imagens foram tratadas no software gratuito Gwyddion, versão 2.45.

3.3 Ensaios de fotocatalise heterogênea

O reator de fotocatalise heterogênea consiste em uma caixa preta retangular com temperatura controlada por circulação de água através de serpentinas (banho termostático Fisatom) monitorada por um termopar (DE ALMEIDA *et al.*, 2020; SOARES, 2020). O sistema de radiação consiste em seis lâmpadas UV com máximo de emissão em 254 nm. O reator possui paredes internas espelhadas para maximizar a radiação nas diferentes posições (SOARES, 2020). A Figura 9 apresenta uma representação esquemática do reator utilizado.

Figura 9: Figura detalhada do reator de fotocatalise heterogênea: (A) Localização das lâmpadas no reator; (B) Imagem frontal do reator e seus componentes de controle de parâmetros; (C) Disposição das lâmpadas na parte superior do reator; (D) Banho termostático.



Fonte: (SOARES 2020).

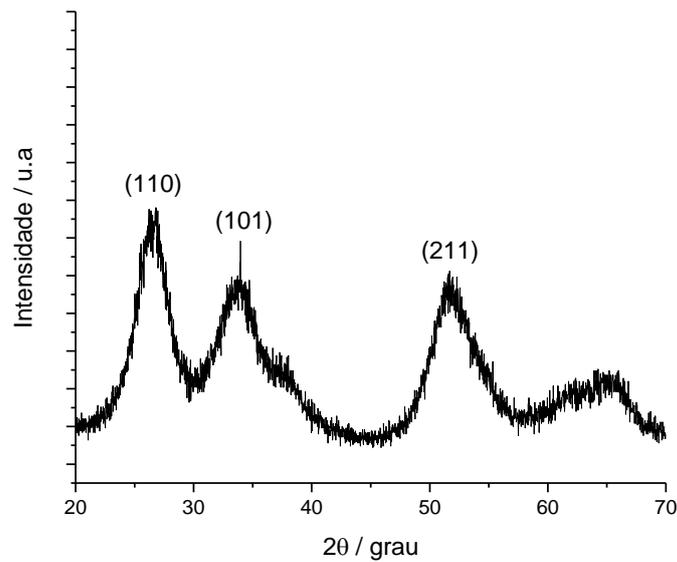
Para os testes fotocatalíticos dos filmes formados através dos métodos descritos anteriormente, foram empregadas moléculas modelo dos corantes azul de metileno (MB) e rodamina B (RhB). Para o MB foram utilizados 5 mL de solução na concentração de 2.5 mg/L, enquanto para a RhB utilizou-se o mesmo volume e concentração de 1,0 mg/L. Os béqueres contendo as amostras imersas na solução dos corantes foram simetricamente alocados no interior da caixa e o decaimento da concentração dos corantes aferidos via espectrofotometria UV-vís (FENTO 600-S) com medidas efetuadas no comprimento de onda de máxima absorção para cada um dos corantes, a saber 664 nm para o MB e 554 nm para a RhB. De modo a se verificar a ocorrência do processo de adsorção do corante sobre a superfície do filme, as amostras foram alocadas no fotoreator, na ausência de luz, nas mesmas condições de volume e concentração descrita acima.

Testes de reutilização do filme foram efetuados utilizando-se o corante MB como molécula modelo. Foram realizados um total de 4 testes para as amostras estudadas, com um total de 240 minutos de irradiação em cada teste. Entre estes, os filmes foram alocados em recipiente contendo água deionizada para limpeza da superfície e posterior reutilização.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O principal objetivo do trabalho foi a obtenção de filmes fotocatalisadores baseados em TiO_2 obtidos em diferentes eletrólitos. Um possível fator de modificação do eletrólito é pela inserção de nanopartículas de SnO_2 , que poderia ser incorporado à superfície do filme, gerando uma heteroestrutura. Assim, nanopartículas de SnO_2 foram sintetizadas e a Figura 10 apresenta o difratograma do material obtido, mostrando que este se refere à fase rutilo do SnO_2 , de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS #41-1445. De acordo com a literatura, esta metodologia de síntese resulta em partículas da ordem de 5 nm de diâmetro (LEITE *et al.* 2004).

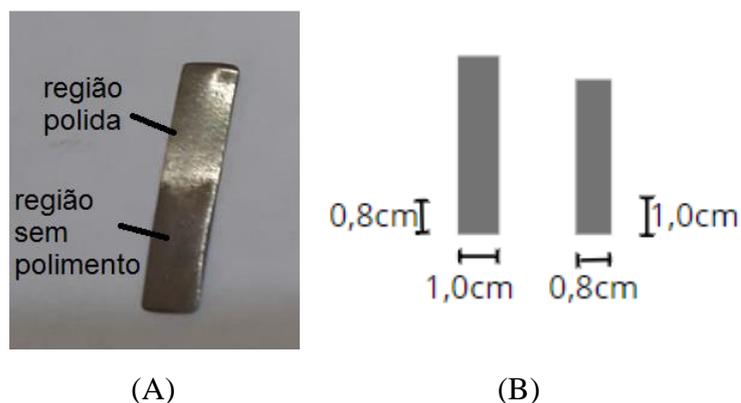
Figura 10: Padrão de DRX da amostra de SnO_2 sintetizada.



Fonte: Elaboração própria.

Os substratos a serem utilizados no processo de PEO são apresentados após o polimento nas imagens a seguir, onde pode-se verificar uma homogeneidade, fator importante para o processo.

Figura 11: (A) Imagem do substrato mostrando as diferenças visuais entre regiões polidas e sem o polimento; (B) Áreas a serem processadas via PEO em ambos os tamanhos de placas.

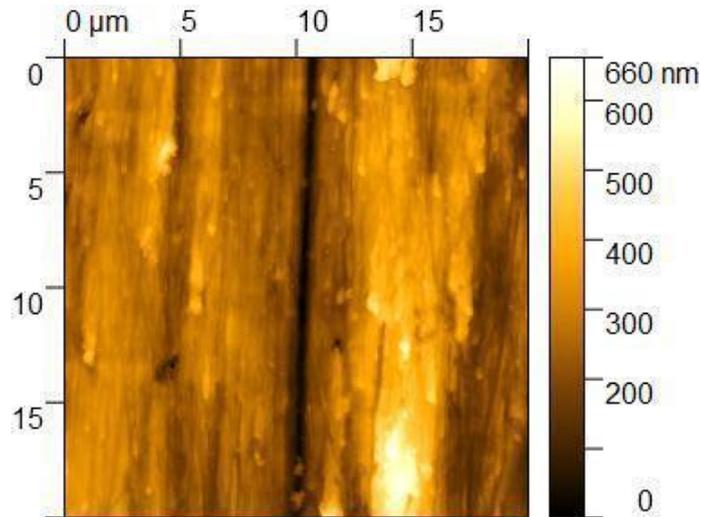


Fonte: Elaboração própria.

Análises de microscopia de força atômica (AFM) foram efetuadas no substrato polido e antes do processo PEO e os resultados são apresentados na Fig. 12. Por estas análises, é perceptível que mesmo com todos os processos de polimento, este não

apresenta uma superfície topográfica totalmente homogênea na escala nanométrica. Porém, dados anteriores obtidos pelo grupo de pesquisa indicam que este nível de homogeneidade é aplicável em síntese via método PEO.

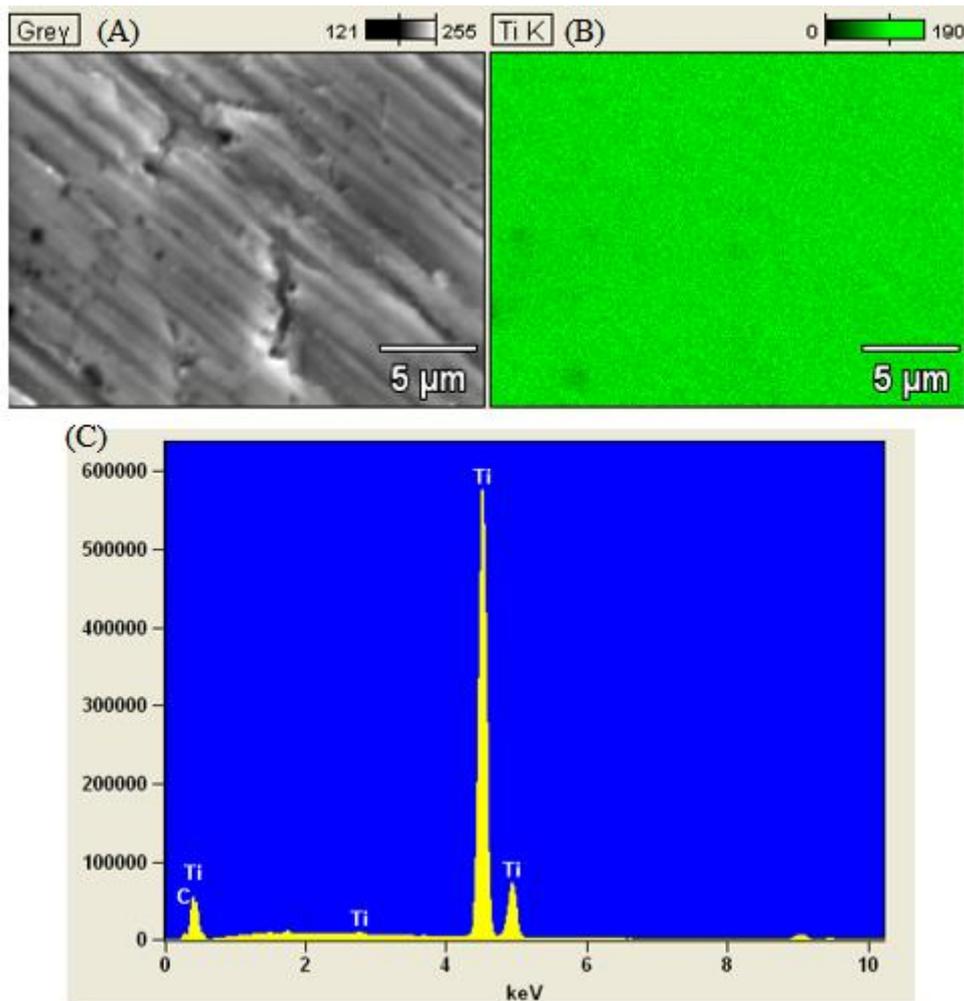
Figura 12: Imagem de AFM do substrato de titânio metálico após polimento.



Fonte: Elaboração própria

Mesmo contendo linhas e falhas evidenciadas na topografia da amostra, estas ainda podem ser consideradas como tendo tido um polimento eficaz e suficiente para o recobrimento de superfície com filme por PEO. A Figura 13 apresenta análise de MEV-EDS do substrato após polimento. Por esta análise se confirma que este é composto por titânio em sua maior parte. Assim, qualquer outro elemento que seja detectado após o tratamento via PEO e não sejam os aqui apresentados, terão sido incorporados durante o processamento.

Figura 13: Imagem MEV-EDS do substrato, junto dos elementos encontrados.



Fonte: Elaboração própria

Medidas de condutividade e pH do eletrólito foram efetuadas antes e após o processo de PEO. Estas mostraram que não houve significativas variações nos valores destes parâmetros advindas do tratamento. Para o eletrólito contendo H_3PO_4 , a condutividade foi de $13,7 \mu S/cm$ e o pH de 1,49. Já para o H_2SO_4 , a condutividade foi considerada sem leitura, isso pois o limite do equipamento utilizado era de $17 \mu S/cm$, indicando que o eletrólito possui uma condutividade superior a esta, já o pH medido foi de 0,65.

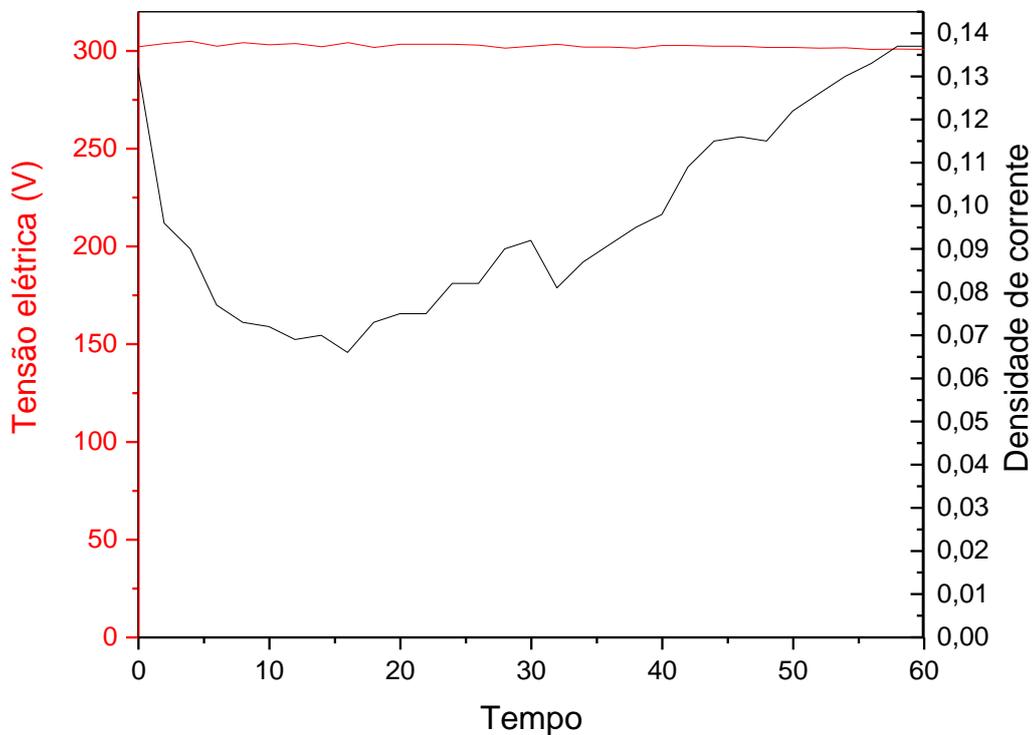
Após análise do substrato antes do processamento e da caracterização do eletrólito, a seguir são apresentados os dados referentes ao tratamento via PEO do substrato em diferentes eletrólitos, tanto quanto àqueles referentes ao tratamento quanto à caracterização das amostras obtidas.

4.1 PEO em eletrólito de ácido fosfórico

Testes iniciais utilizando ácido fosfórico foram efetuados para se determinar o tempo de síntese para obtenção do plasma e consequente formação do filme. Inicialmente foram definidos os tempos de 0,5, 1 e 2 minutos. O tempo inferior, de 0,5 min, foi insuficiente para a formação de *sparks*. A aplicação da voltagem por 2 minutos gerou explosão do capacitor. Assim, para se manter a estrutura e o funcionamento do equipamento e se ter a formação do plasma, foi definido o tempo de 1 min a partir do atingimento da voltagem de trabalho e formação de *sparks*.

Foram realizadas 5 réplicas de cada condição de síntese. Em todas estas utilizou-se titânio metálico como eletrodo de trabalho e aço inox 365 como contra eletrodo. Os testes foram realizados com um mesmo eletrólito a 0,3 mol/L de ácido fosfórico (H_3PO_4). A Figura 14 apresenta o comportamento da tensão e densidade de corrente durante o processo.

Figura 14: Gráficos das médias dos dados de Tensão/Tempo e Densidade de Corrente/Tempo das amostras obtidas em H_3PO_4 .

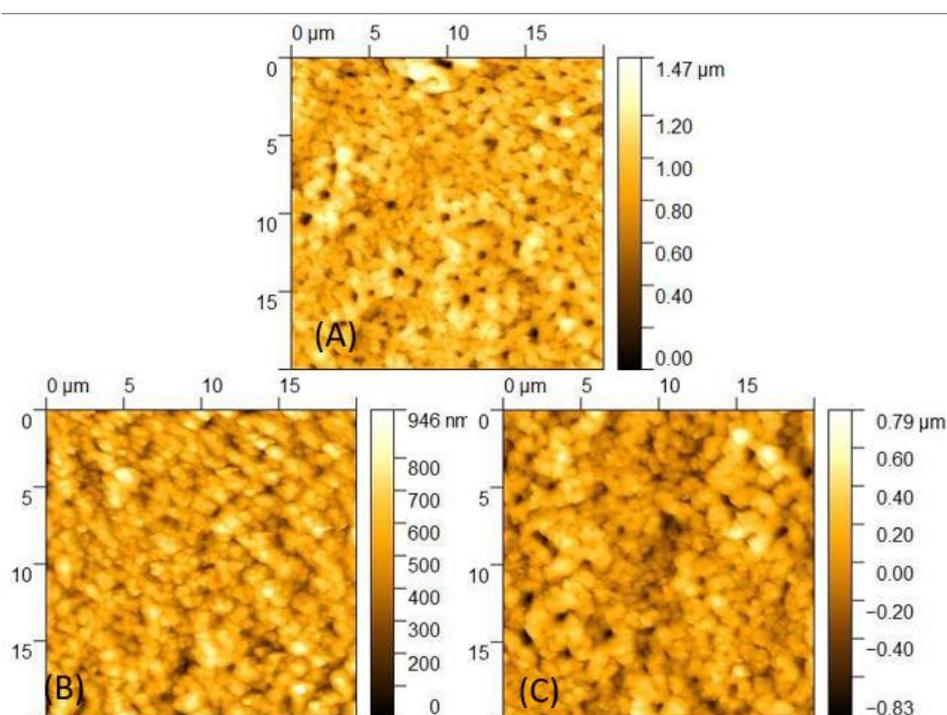


Fonte: Elaboração própria

Como pode ser visualizado no gráfico, o processo ocorre de forma potenciostática, tendo-se a manutenção da tensão em 300 V durante o procedimento, ocasionando variação na densidade de corrente. O formato da curva durante o processamento com eletrólito contendo nanopartículas de SnO₂ permaneceu aproximadamente o mesmo, indicando a não interferência destas nas condições de condutividade do eletrólito, como previamente verificado.

A topografia das amostras (H₃PO₄), (H₃PO₄)Sn15 e (H₃PO₄)Sn30 foi analisada por microscopia de força atômica (AFM) e os resultados são apresentados na Figura 15.

Figura 15: Imagem de AFM das amostras (A) (H₃PO₄); (B) (H₃PO₄)Sn15; (C) (H₃PO₄)Sn30.



Fonte: Elaboração própria

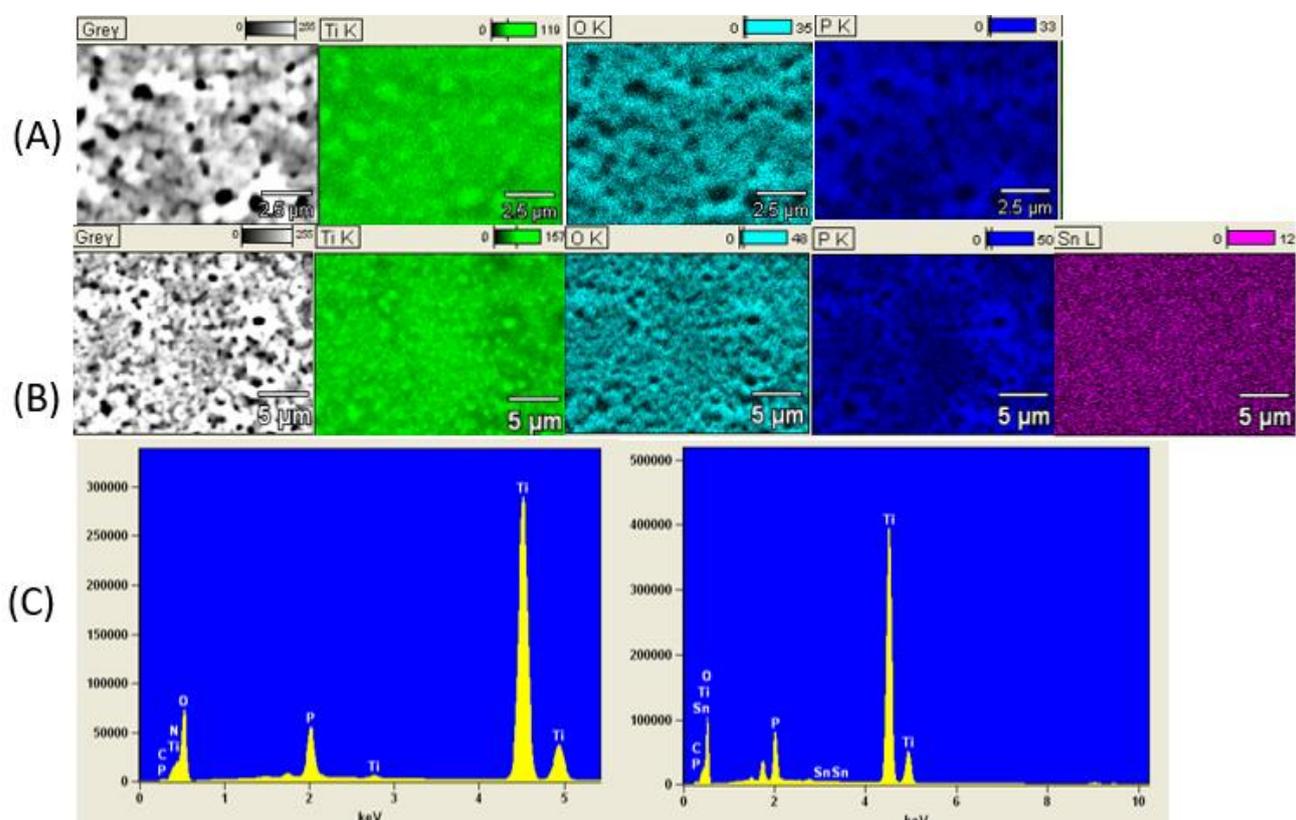
A amostra (H₃PO₄) apresenta a presença de poros e de regiões mais elevadas e menos elevadas em torno destes poros. Também é possível verificar o crescimento do filme em aglomerados em torno destes poros. Este fato se deve ao processo de condensação do filme após a fase de plasma, como discutido nas Figura 5 e 6. Estes aglomerados podem indicar uma maior rugosidade da amostra.

A amostra (H₃PO₄)Sn15 possui uma densidade de poros menor, enquanto que a amostra (H₃PO₄)Sn30 demonstra uma maior densidade de poros em relação

à $(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{Sn}15$ e similar à amostra (H_3PO_4) , mesmo com uma profundidade menor, próxima da metade da primeira amostra apresentada. Estas variações podem estar relacionadas diretamente à presença do SnO_2 no eletrólito, uma vez que não houveram significativas mudanças na curva de tensão por tempo durante o PEO.

Análises de MEV/EDS de amostras selecionadas, efetuadas para se estudar a morfologia do filme e sua composição, são apresentadas na Figura 16.

Figura 16: Imagens de MEV e mapeamento por EDS das amostras (A) (H_3PO_4) ; (B) $(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{Sn}30$; (C) Espectros de EDS das amostras.

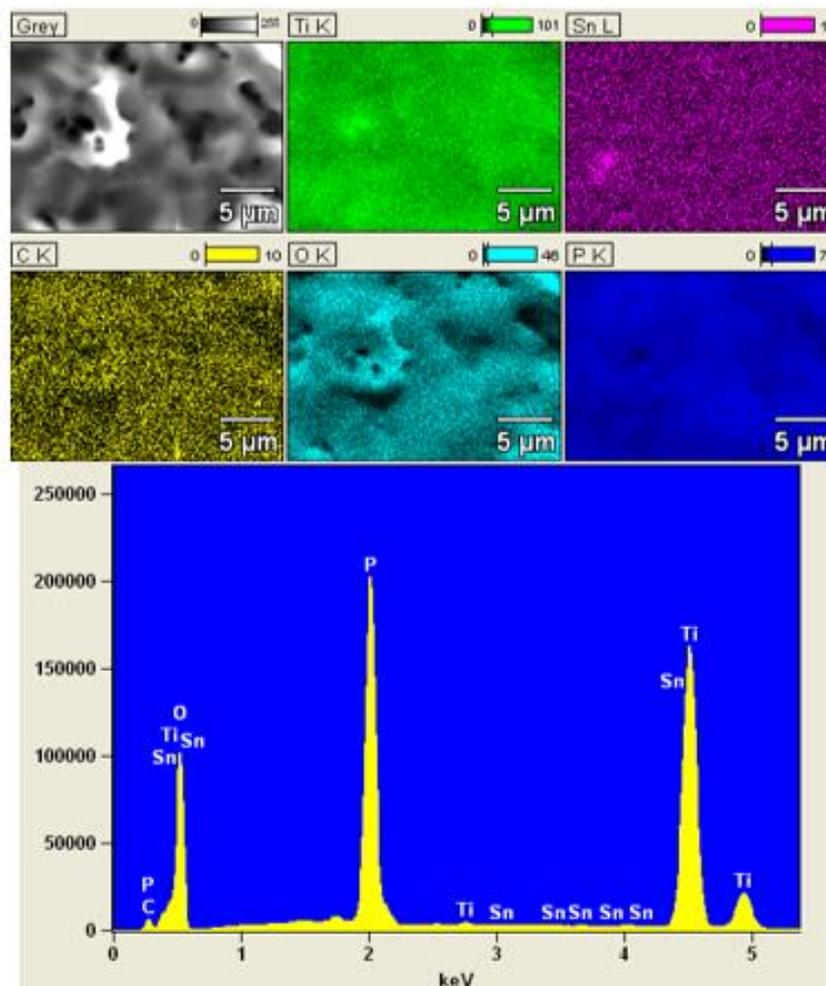


Fonte: Elaboração própria

Os filmes analisados apresentam morfologia típica daqueles obtidos via PEO. Análises de EDS mostram a incorporação no filme de elementos presentes no eletrólito, como estanho e fósforo, além de titânio e oxigênio. As quantidades dos elementos Sn e P são relativamente baixas, indicando que o tempo de síntese foi insuficiente para agregar o dióxido de estanho na amostra. Assim, é possível concluir que, para se agregar adequadamente o SnO_2 , é necessário aumentar a concentração de SnO_2 ou o tempo de processamento, hipóteses estas que precisam ser testadas.

Como mencionado anteriormente, a área exposta ao eletrólito foi delimitada. Entretanto, durante o tratamento pode acontecer o processo de infiltração, que consiste na entrada de eletrólito na área recoberta com o isolante de politetrafluoretileno, causando geração de plasma em uma área maior àquela delimitada. Esta é uma ocorrência recorrente do processo de PEO em reatores potenciostáticos ou galvanostáticos com área delimitada por politetrafluoretileno. Para o modo galvanostático, a infiltração pode resultar em quedas pontuais de tensão, já no modo potenciostático, podem ocorrer quedas ou elevações pontuais na corrente elétrica. A Figura 17 apresenta análise de uma amostra obtida via PEO onde ocorreu o processo de infiltração descrito.

Figura 17: Análise de MEV/EDS de região infiltrada da amostra (H₃PO₄)Sn30.



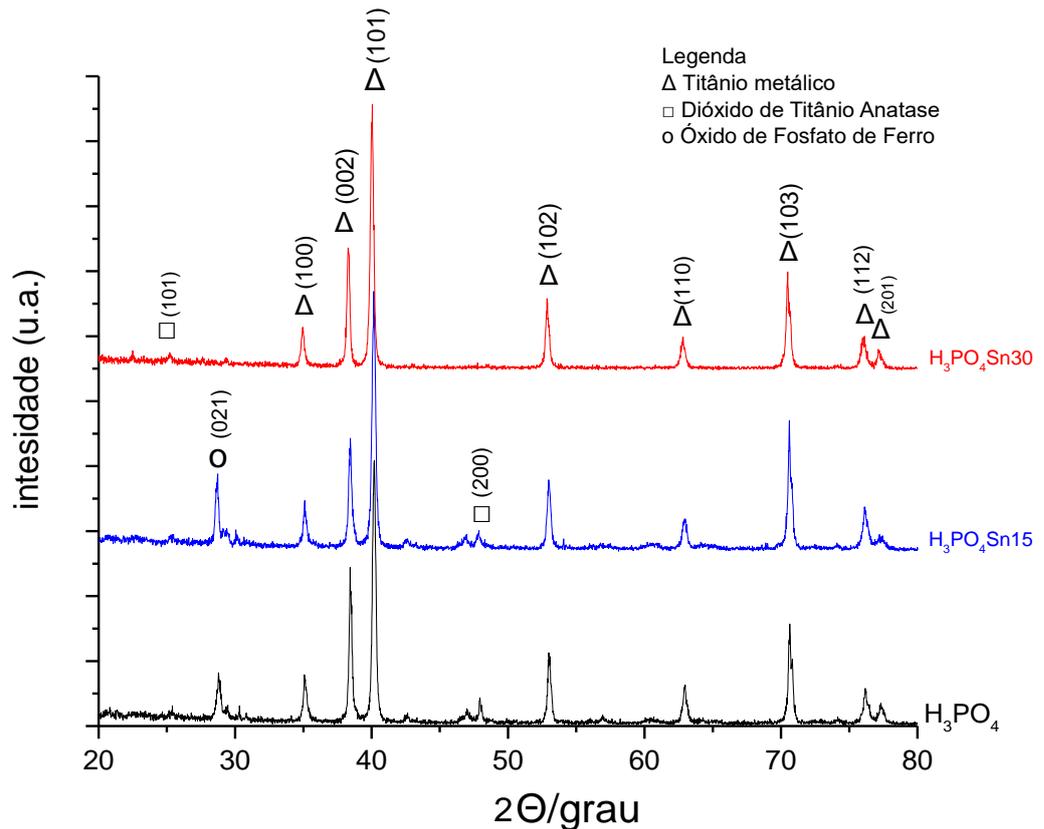
Fonte: Elaboração própria

É possível notar por estes dados que a região infiltrada não possui características típicas de amostras obtidas vi PEO, como poros aparentes na superfície. Entretanto, a

quantidade significativa de fósforo proveniente do ácido utilizado no eletrólito indica que ocorreram fenômenos eletroquímicos nesta área.

Análise de DRX foram efetuadas a fim de se verificar a ocorrência de fases cristalinas e a cristalinidade dos materiais obtidos e os resultados são apresentados na Figura 18.

Figura 18: Padrão de DRX das amostras sintetizadas em eletrólito de H_3PO_4 .



Fonte: Elaboração própria

As amostras obtidas em ácido fosfórico puro apresentaram picos referentes ao titânio metálico (JCPDS # 89-2959), que foi utilizado como substrato e à fase anatase do TiO_2 (JCPDS # 21-1272). Adicionalmente, foi verificada a ocorrência de uma fase contendo fósforo e ferro, proveniente do eletrólito e do contra eletrodo, respectivamente, o oxifosfato de ferro - $Fe_3PO_4O_3$ (JCPDS # 76-1761). O ferro, constituinte principal dos componentes do reator, pode sofrer corrosão durante o processo de eletrólise assistida por plasma, por estar sujeito à alta corrente elétrica e submerso em um eletrólito ácido, formando assim o óxido de fosfato de ferro. Este tipo de fenômeno, onde o eletrólito altera

a superfície do filme na eletrólise assistida a plasma, é amplamente descrito e explorado em trabalhos com PEO.

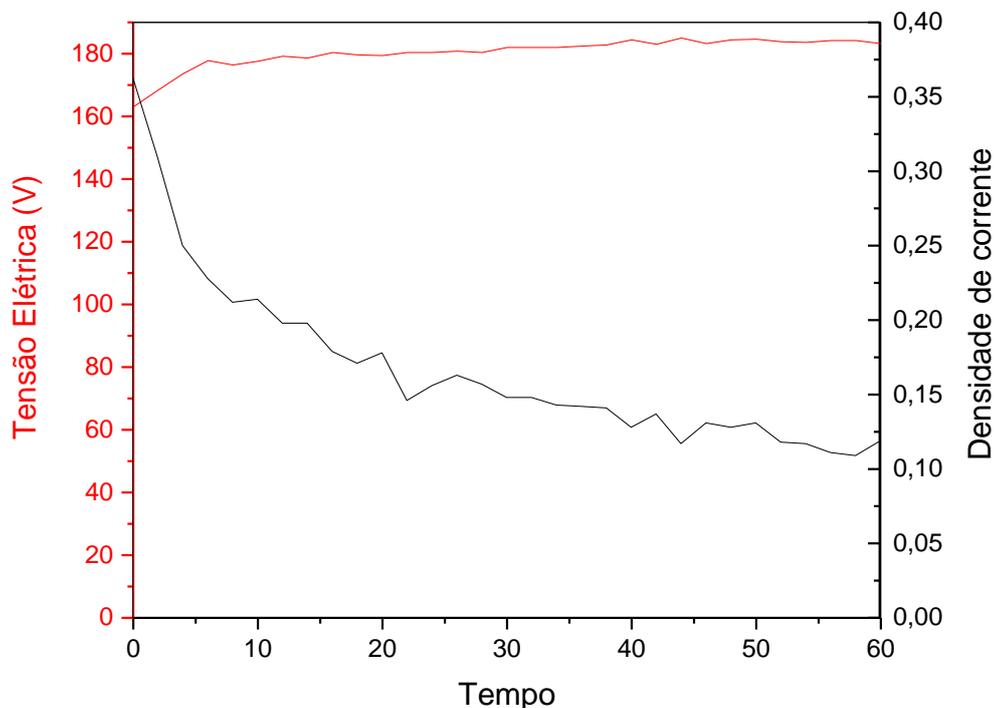
Outro ponto interessante a ser discutido nesta análise de DRX é as mudanças conforme se adiciona SnO_2 no eletrólito. O pico referente ao $\text{Fe}_3\text{PO}_4\text{O}_3$ é suprimido na maior concentração de SnO_2 , fator este que também suprime a formação do TiO_2 anatase.

A Figura 18 corrobora com a ideia de tempo insuficiente de síntese, considerando principalmente que as amostras não apresentam teores significativos de óxidos cristalinos em sua superfície.

4.2 PEO em eletrólito de ácido sulfúrico

Assim como no caso anterior, novamente foram efetuadas 5 réplicas das amostras utilizando o titânio metálico como eletrodo de trabalho e aço inox 365 como contra eletrodo. As sínteses foram efetuadas com um mesmo eletrólito a 0,3 mol/L de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e as curvas de tensão e densidade de corrente por tempo de uma amostra típica é apresentada na Figura 19.

Figura 19: Gráficos das médias dos dados de Tensão/Tempo e Densidade de Corrente/Tempo das amostras obtidas em H_2SO_4 .

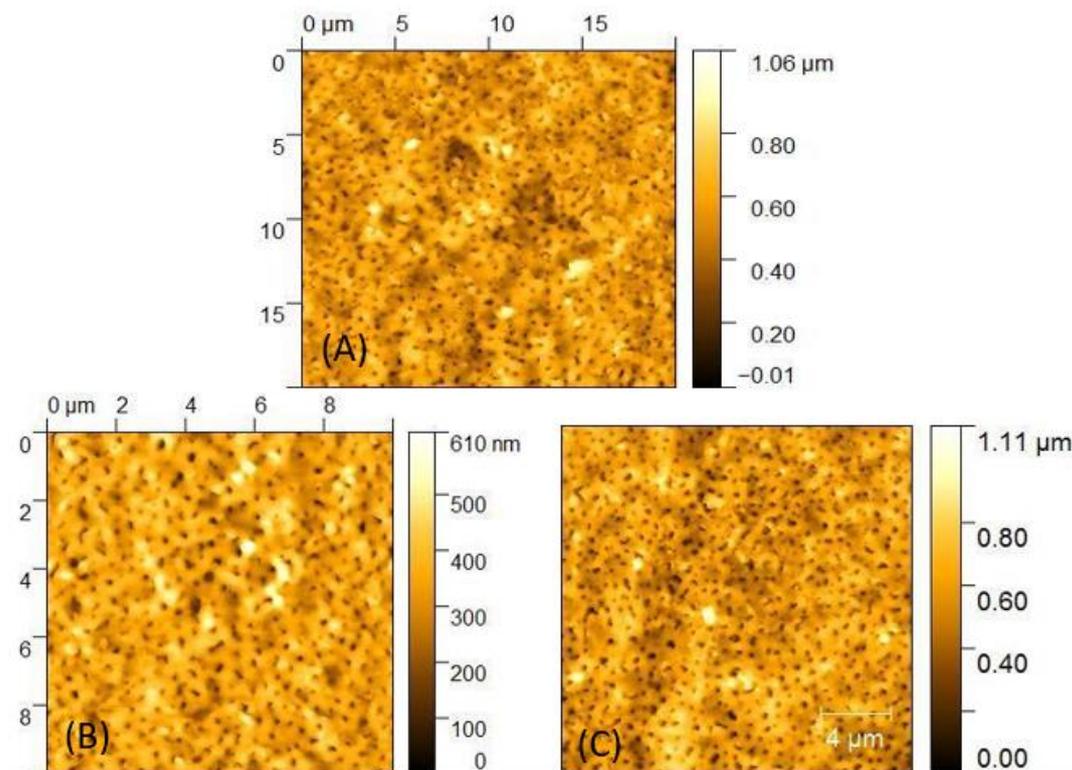


Fonte: Elaboração própria

O gráfico mostra que a janela de potencial para a formação do plasma ocorre em tensão menor daquela necessária para o eletrólito anterior. A comparação entre este gráfico e aquela apresentado na Figura 14, referente ao processo com H_3PO_4 , demonstra uma grande diferença da forma como a corrente se comporta durante todo o processo de anodização. Porém, em ambos há a presença de *sparks*. Uma vez mais, a presença de SnO_2 nanoparticulado no eletrólito não modificou o comportamento da curva de tensão e densidade de corrente por tempo.

A topografia das amostras (H_2SO_4), (H_2SO_4)Sn15 e (H_2SO_4)Sn30 foi analisada via AFM e os resultados são apresentados na Figura 20.

Figura 20: Imagem de AFM das amostras (A) (H_2SO_4); (B) (H_2SO_4)Sn15; (C) (H_2SO_4)Sn30.



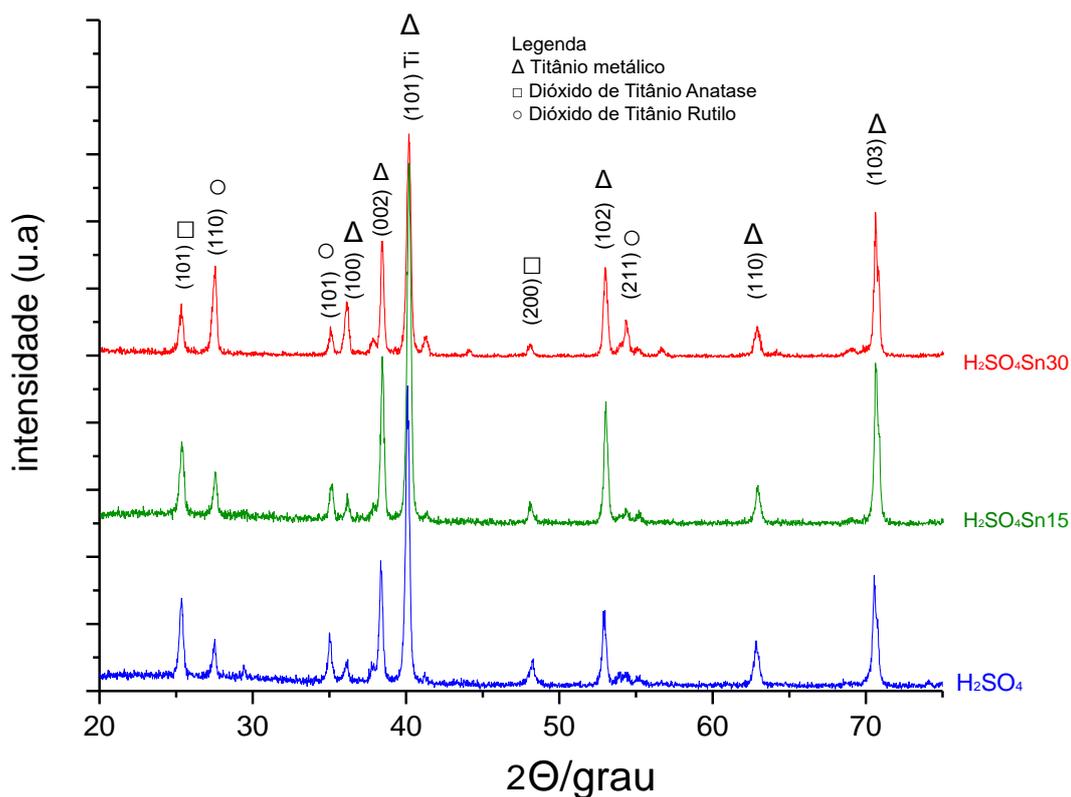
Fonte: Elaboração Própria

Diferentemente das amostras obtidas em ácido fosfórico, a amostra (H_2SO_4), apresenta poros bem definidos e áreas limpas de aglomerados de partículas. As amostras obtidas na presença de SnO_2 são similares em densidade de poros, formato e aparência

anterior, que não houve tempo hábil durante a deposição para agregar o dióxido de estanho na amostra.

A Figura 22 apresenta os difratogramas de raios X das amostras obtidas em eletrólito de H_2SO_4 .

Figura 22: Padrão de DRX das amostras sintetizadas em eletrólito de H_2SO_4 .



Fonte: Elaboração própria

Os picos identificados nos difratogramas da Figura 22 representam o titânio metálico (JCPDS # 89-2959), e a ocorrência de uma mistura de fases do TiO_2 , sendo detectada a fase anatase (JCPDS # 21-1272) e rutilo (JCPDS # 21-1276), fato este de grande interesse científico, pois pode indicar a formação de uma heterojunção entre estas fases, caso exista uma interface entre estas. Adicionalmente, é verificado que nestas amostras não ocorreram formação de uma nova fase com componentes provenientes do eletrólito, como no caso do ácido fosfórico. Ainda, é uma vez mais verificada a influência da ocorrência do SnO_2 no eletrólito, que modificou a intensidade relativa de alguns picos. Conforme há um aumento na quantidade de SnO_2 no eletrólito, diminui-se a intensidade dos picos de TiO_2 anatase e se aumenta a intensidade de picos de TiO_2 rutilo. A

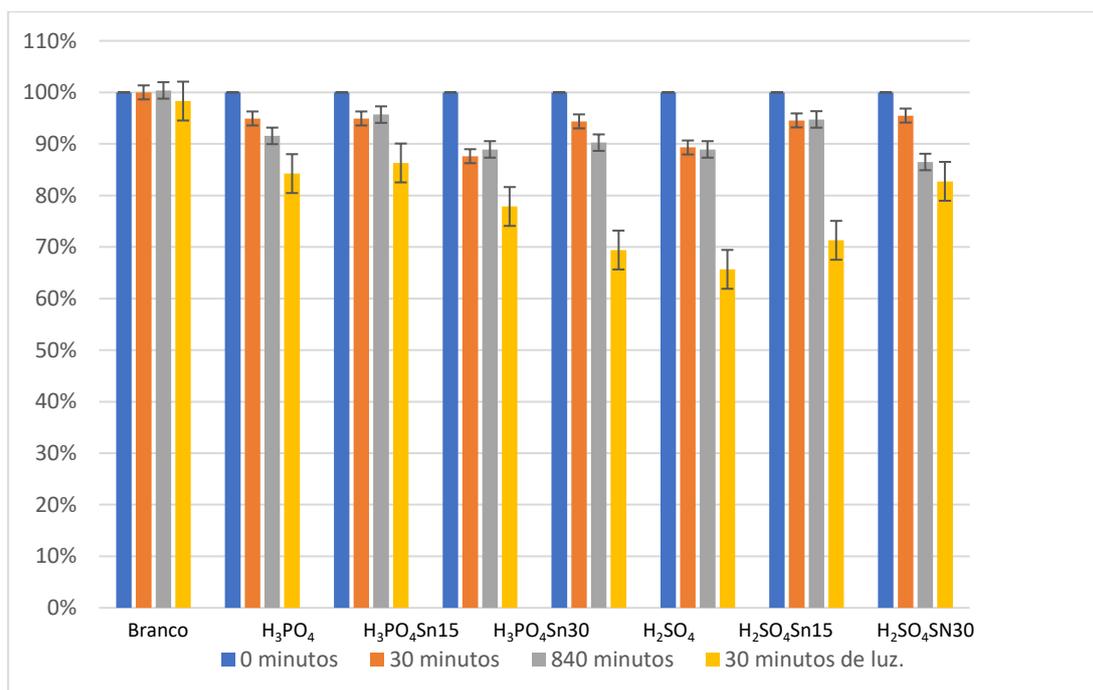
similaridade entre a estrutura do SnO₂ e a fase rutilo do TiO₂ pode ser um fator que leva a esta variação.

4.3 Fotocatálise Heterogênea

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados relacionados aos testes de fotocatalise heterogênea. Primeiramente, serão discutidos os dados referentes ao corante azul de metileno (MB), seguidos pelos dados de rodamina B (RhB).

Como descrito anteriormente, antes das análises sob radiação UV, foi necessário se verificar a ocorrência de adsorção do corante na superfície do filme. Assim, testes foram efetuados na ausência de luz e os resultados são apresentados na Figura 23, onde a porcentagem indica a presença do corante em solução.

Figura 23: Processo de adsorção do corante MB sobre os filmes sintetizados em diferentes eletrólitos.



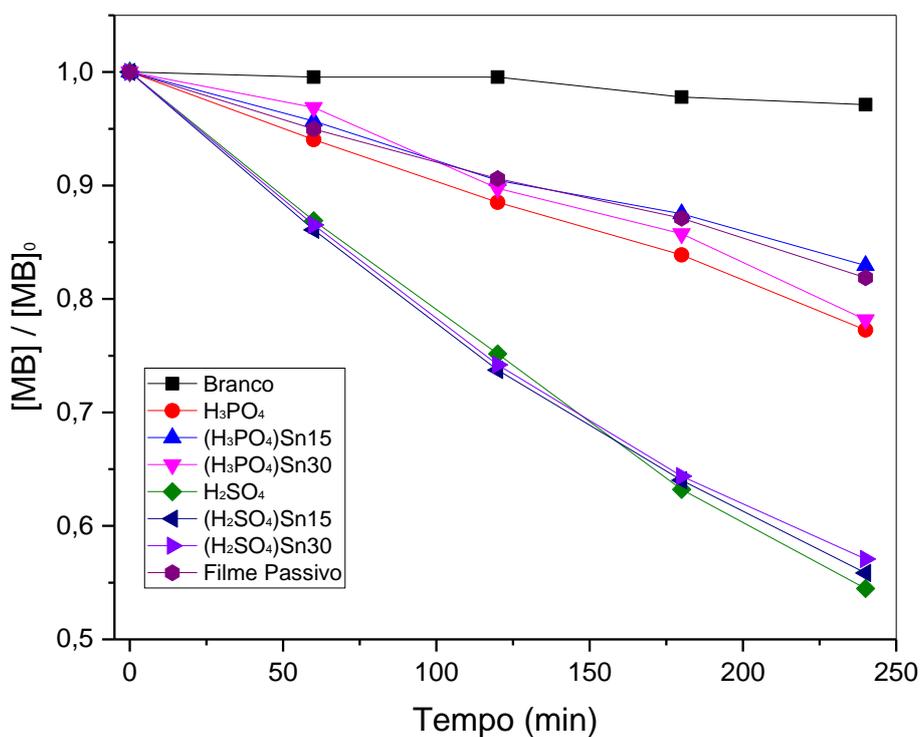
Fonte: Elaboração própria

É possível analisar na Figura 23 um pequeno decaimento na concentração do corante em solução após os 30 minutos iniciais de contato com o filme, indicando adsorção. Entretanto, esta permaneceu estável dentro da margem de erro mesmo após mais 810 minutos, exceto para a amostra (H₂SO₄)Sn30, indicando um pequeno e rápido

processo de adsorção. De modo a diferenciar a adsorção da fotodegradação, a solução foi exposta à luz UV por 30 minutos e, como pode ser visto no gráfico, houve um decaimento na concentração do corante em solução, indicando que os filmes agiram de modo a acelerar a degradação do contaminante. Ainda, é possível verificar que os filmes obtidos em ácido sulfúrico apresentaram maior capacidade de fotodegradação do que aqueles obtidos em ácido fosfórico, independente da presença de SnO₂ no eletrólito.

A fim de se estudar de forma mais aprofundada a fotoatividade dos materiais sintetizados, ensaios de fotocatalise heterogênea foram efetuados e os resultados apresentados na Figura 24.

Figura 24: Ensaios fotocatalíticos de degradação do MB sob radiação UV.



Fonte: Elaboração própria

Os resultados apresentados no gráfico acima mostram que todas as amostras sintetizadas apresentaram fotoatividade, acelerando o processo de degradação do corante sob radiação UV. Entretanto, as amostras obtidas em eletrólito de H₂SO₄ apresentaram-se mais fotoativas, com uma maior velocidade de degradação. A presença de Sn detectada

nas análises de MEV/EDS demonstram que mesmo com partículas agregadas ao filme, a baixa concentração destas na superfície não alterou significativamente a fotoatividade dos materiais. Em geral, portanto, os resultados para cada ácido utilizado como eletrólito foram similares, independente da presença de SnO₂ em suspensão durante o PEO, mostrando que este não afetou as propriedades dos filmes.

Comparando-se as amostras obtidas em eletrólitos compostos por diferentes ácidos, a amostra obtida em ácido sulfúrico apresentou-se com maior proporção de TiO₂, o material que é, de fato, fotoativo. Este fator pode explicar a maior eficiência destas amostras.

Ao repetir estas mesmas análises de fotocatalise heterogênea, foi encontrada a constante cinética de cada uma das amostras através da linearização da curva (k') durante a fotodegradação, como também seus coeficientes de correção linear (R²), foi possível analisar a velocidade de degradação da amostra por filme, considerando que quanto maior o valor de k', mais rápida é a degradação do contaminante. Devemos considerar o decaimento exponencial da concentração do corante com o tempo, neste dado, deve-se então, aplicar a equação da cinética de pseudo-primeira ordem apresentadas a seguir em relação ao corante. (LEVINE, 2009; RODRIGUES 2021).

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k[C] \quad (1.0)$$

$$-\int_{C^0}^{C^t} \frac{d[C]}{[C]} = \int_0^t k dt \rightarrow -\ln\left(\frac{[C^t]}{[C^0]}\right) = k't \quad (1.1)$$

Onde v é a velocidade da reação, C é a concentração, C^t é a concentração em um tempo qualquer e C⁰ é a concentração inicial, t é tempo e k' é a pseudo-constante de velocidade. A Equação 1.1 relaciona a concentração com a constante de velocidade, fazendo assim a linearização do gráfico de degradação, onde através do coeficiente angular da reta é obtido o valor da constante k' (ATKINS 2001 ; ATKINS 2006 ; SOARES 2020). Para cada um dos testes houve um valor de k' para cada amostra, e com todos os valores foi construído uma média. Os dados são apresentados na Tabela XX.

Tabela 2: Valores de k' e dos coeficientes de correção linear para [MB].

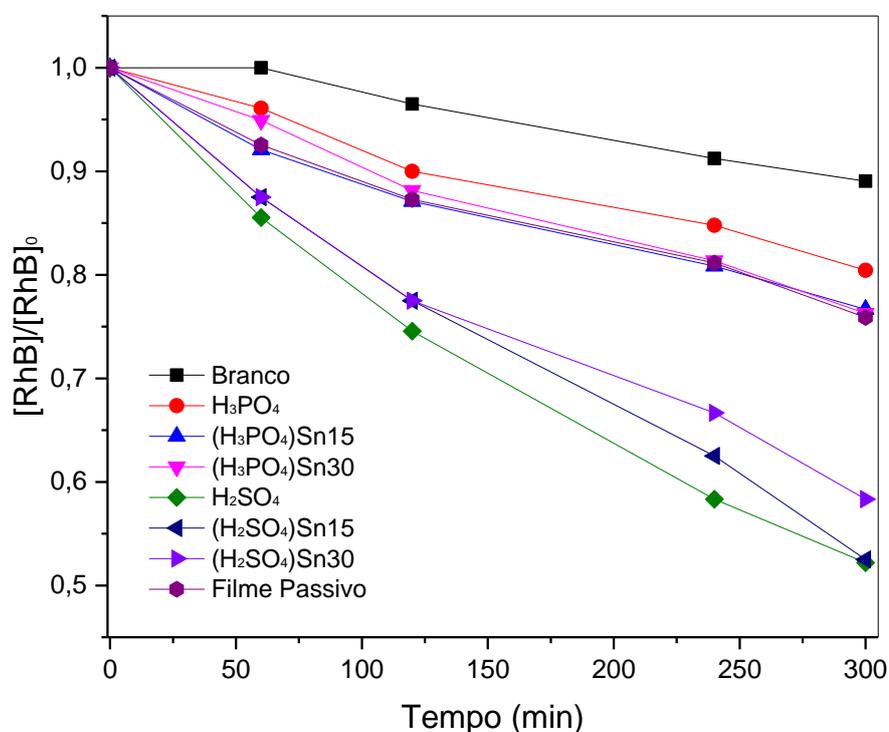
Amostra:	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ Sn15	H ₂ SO ₄ Sn30	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ Sn15	H ₃ PO ₄ Sn30
k'/10 ³ min ⁻¹	2,27	1,76	2,01	1,15	1,10	1,27
R ²	0,9909	0,9853	0,9714	0,9285	0,9344	0,9300

Fonte: Elaboração própria

A análise dos dados mostra que, de fato, as amostras obtidas em ácido sulfúrico possuem uma fotoatividade e velocidade de fotodegradação superior às amostras obtidas em ácido fosfórico. Ainda, fica claro que não há diferença significativa entre as amostras com ou sem dióxido de estanho durante a síntese.

De modo a se analisar o comportamento dos filmes frente à fotodegradação de outros compostos, estes foram aplicados na degradação do corante rodamina B e os resultados são apresentados na Figura 25.

Figura 25: Ensaios fotocatalíticos de degradação do [RHB] sob radiação UV.



Fonte: Elaboração própria

Utilizando os dados apresentados na Figura anterior, é possível se obter os valores de constante de velocidade apresentados na Tabela XX a seguir.

Tabela 5: Valores de k' e dos coeficientes de correção linear para [RhB]

Amostra:	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ Sn15	H ₃ PO ₄ Sn30	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ Sn15	H ₂ SO ₄ Sn30
R ² :	0,983	0,98	0,989	0,996	0,994	0,986

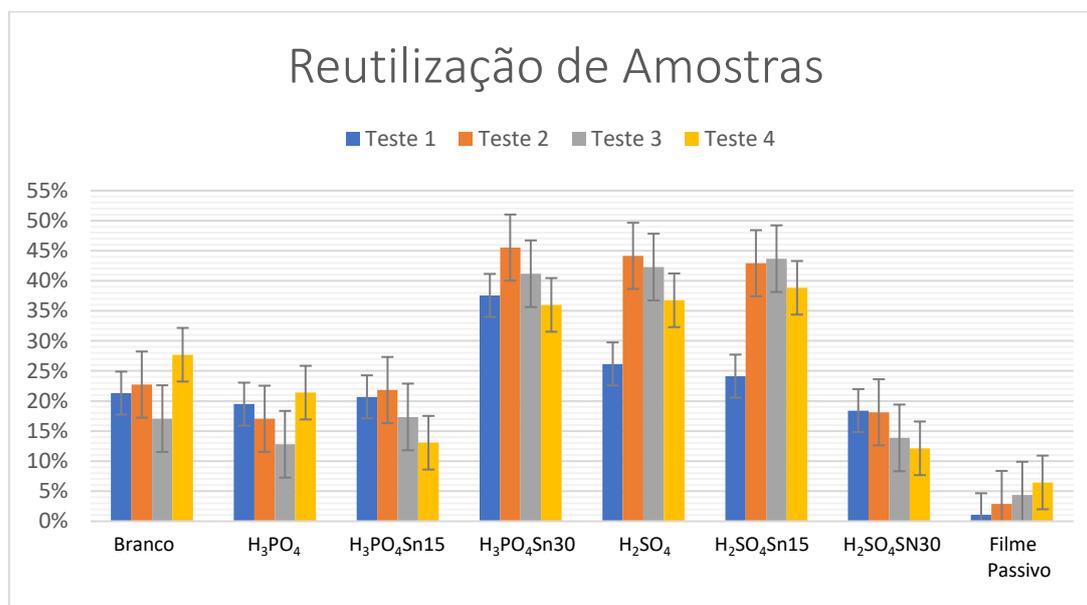
$k'/10^3\text{Min}^{-1}$: 0,71 0,84 0,83 2,15 2,07 1,71

Fonte: Elaboração própria

A Figura 25 e a Tabela 5 demonstram novamente que as amostras sintetizadas á base de ácido sulfúrico apresentam maior fotoatividade em comparação às demais, além de novamente não haver diferença significativa pela presença de dióxido de estanho na síntese. Estes dados são indicativos de que a fotoatividade do material ocorre de maneira não seletiva, possivelmente pela geração de espécies reativas e radicais oxidantes.

Considerando que um dos maiores atrativos para a utilização de filmes em processos de fotocatalise heterogênea é a possibilidade de reutilização do catalisador após o processo, os materiais aqui sintetizados foram testados quanto à reutilização na fotodegradação do corante MB e os resultados são apresentados na Figura 26.

Figura 26: Porcentagem de degradação do corante MB sob radiação UV em quatro ciclos de reutilização dos filmes sintetizados.



Fonte: Elaboração própria

A reutilização destes filmes obtidos pelo método PEO é de grande aplicabilidade. Ao realizar o procedimento descrito para a reutilização na metodologia, como pode-se analisar na Figura 26, após 4 ciclos completos praticamente não houve queda na fotoatividade dos materiais, considerando-se as margens de erro. Esta importante etapa necessita de mais estudo e replicação do método para atestar a reutilização plena do

material. Ainda, estudos adicionais são necessários para dizer por quantos ciclos poderia se utilizar um mesmo filme. Entretanto, os dados aqui apresentados indicam que estes filmes têm baixa redução da fotoatividade ao serem reaplicados como fotocatalisadores.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados e considerando-se os objetivos do trabalho, têm-se o seguinte:

- A metodologia de síntese empregada possibilitou a formação de um filme com composição dependente do eletrólito utilizado. O filme obtido sob eletrólito de ácido sulfúrico apresentou as fases anatase e rutilo do TiO_2 , enquanto aquele obtido na presença de ácido fosfórico apresentou uma mistura de outras fases contendo elementos do eletrólito.
- Independente do ácido utilizado como eletrólito, por conta da baixa concentração utilizada, a incorporação do SnO_2 nanoparticulado na estrutura do filme não pôde ser verificada
- Os testes de fotocatalise heterogênea para filmes finos mostraram que os filmes obtidos em ácido sulfúrico apresentaram maior eficiência do que aqueles obtidos em ácido fosfórico. Este fato decorreu da estrutura cristalina e morfologia do filme obtido, como verificado pelas análises efetuadas.
- A reutilização das amostras foi possível durante o período de 4 ciclos completos, indicando que o processo de eletrólise assistida por plasma sobre titânio metálico é uma promissora alternativa para a obtenção de filmes fotocatalisadores para aplicação em sistemas de tratamento ambiental por fotocatalise heterogênea.

6 SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS

As conclusões deste trabalho permitem que sejam elencadas algumas sugestões para trabalhos futuros, de modo a se complementar e/ou expandir as ideias aqui contidas.

Algumas propostas são listadas a seguir:

- Estudos aprofundados sobre a reutilização das amostras, a fim de se verificar quantos ciclos estas podem ser utilizadas mantendo um determinado limite de eficiência;
- Estudos sobre a síntese utilizando-se estrutura de equipamento similar ao aqui descrito, especialmente no que concerne à possibilidade de formação da heteroestrutura pela incorporação do SnO₂ presente na forma de material nanoparticulado no eletrólito;
- Testes de corrosão do filme, análise de densidade de poros, resistência mecânica, e propriedades biocompatíveis, antibióticas, antivirais e antifúngicas podem ser estudadas para ampliar as possibilidades de utilização do filme.

A obtenção de tais dados complementaria os dados aqui expostos, possibilitando maior entendimento do sistema estudado.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ARUN.S Arunnellaiapan, N.Rameshbabu. Fabrication of the nanoparticle incorporated PEO coating on commercially pure zirconium and its corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology** v. 305, p. 264–273 , 15 nov. 2016.

ATKINS, P.; Jones, L. *Princípios da Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2001.

ATIKINS, P.; De Paula, J. *Atkins' Physical-Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 2006.

AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. **Journal of hazardous materials**, vol. 170, no. 2-3, p. 520–529, 30 Oct. 2009. .

BISWAS, S.; Majumder, A.; Hossain, M. F.; Takahashia, T.; Kubota, Y.; Fujishima, A.; *J. Vac. Sci. Technol.*, A **2008**, 26, 678.

CALLISTER, William D., Jr.; RETHWISCH, David G. **Callister's Materials Science and Engineering**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2020.

CARVALHO, Fábio de Oliveira. *A influência da oxidação por eletrólise a plasma na resistência à corrosão e ao desgaste da liga de alumínio Al 1350*. São Paulo: [s.n.], 2015.

CARLISE Hannel Ferreira, Sabrina Candido Nunes, Vidianny Aparecida Queiroz Santos, Ernesto Chaves Pereira & Mariana de Souza Sikora (2020) Plasma electrolytic titanium oxide applied for pathogenic bacteria inactivation, *Environmental Technology*, 41:2, 141-152.

COTO. M, S.C. Troughton, P. Knight, R. Joshi, R. Francis, R.V. Kumar, T.W. Clyne. Optimization of the microstructure of TiO₂ photocatalytic surfaces created by Plasma Electrolytic Oxidation of titanium substrates. **Surface and Coatings Technology** v. 411, p. 127000 , 15 abr. 2021.

CLYNE, Trevor William; TROUGHTON, Samuel Christopher. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. **International Materials Reviews**, vol. 64, no. 3, p. 127–162, 2019.

DE ALMEIDA, Jéssica C.; CORRÊA, Mateus T.; KOGA, Rafaella H.; DEL DUQUE, Douglas M. S.; LOPES, Osmando F.; DA SILVA, Gelson T. S. T.; RIBEIRO, Caue; DE MENDONÇA, Vagner R. Crystallization time in ZnO: the role of surface OH groups in its photoactivity. **New journal of chemistry** , vol. 44, no. 42, p. 18216–18224, 3 Nov. 2020.

DE MENDONÇA, Vagner R. *Nanocristais de TiO₂: Relação Entre Parâmetros Morfológicos, Estruturais e Fotocatálise*. São Carlos, Programa de Pós- Graduação em Química – UFSCar, 2010. Dissertação de mestrado.

DE MENDONÇA, Vagner R, Caue Ribeiro. Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: A comparative study in peroxo-based synthesis. *Applied catalysis. B, Environmental* v. 105, n. 3-4, p. 298–305 , 22 jun. 2011.

DE MENDONÇA, Vagner R. ; Lopes, O. F. ; Avansi, W. ; Arenal, R. ; Ribeiro, C. Insights into formation of anatase TiO₂ nanoparticles from peroxo titanium complex degradation under microwave- assisted hydrothermal treatment. **Ceramics International** v. 45, n. 17, p. 22998–23006 , 1 dez. 2019.

DE MENDONÇA, Vagner Romito. Synthesis and photocatalytic properties of TiO₂/SnO₂ heterostructures. 2014. 116 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

DE MENDONÇA, Vagner R.; HENRIQUE A J; MALAGUTTI, Andréa R.; RIBEIRO, C. The Role of the Relative Dye/Photocatalyst Concentration in TiO₂ Assisted Photodegradation Process. **Photochemistry and Photobiology**, vol. 90, no. 1, p. 66–72, 2014. DOI 10.1111/php.12175. .

DE MENDONÇA, Vagner R. *et al.* Heterostructure formation from hydrothermal annealing of preformed nanocrystals. **Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability** v. 3, n. 5, p. 2216–2225 , 20 jan. 2015.

DEHNAVI, Vahid; LIU, Xing Yang; LUAN, Ben Li; SHOESMITH, David W.; ROHANI, Sohrab. Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy. **Surface and Coatings Technology**, vol. 251, p. 106–114, 2014.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. v. 48, p. 53- 229, 2003.

FANG, C.; Chen, Y.; *Mater. Chem. Phys* **2003**, 78, 739.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI, A., Jr.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica*, vol. 59, no. 352, p. 620–632, 2013.

GARBARZ-OLIVIER, Jocelyne; GUILPIN, Christian. The origin of the electrode effect in various electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, vol. 91, no. 1, p. 79–91, 1978.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, vol. 414, no. 6861, p. 338–344, 15 Nov. 2001.

GIANELLI, Bruno Fernando. Avaliação de ciclo de vida comparativa dos processos de anodização e oxidação eletrolítica com plasma de liga de alumínio. p. 120 f: il., 24 Apr. 2014.

HICKLING, A. Electrochemical Processes in Glow Discharge at the Gas-Solution Interface. **Modern Aspects of Electrochemistry No. 6**

HICKLING, A.; INGRAM, M. D. Glow-discharge electrolysis. **Journal of**

Electroanalytical Chemistry (1959), vol. 8, no. 1, p. 65–81, 1964.

HICKLING, Robert. Analysis of Echoes from a Hollow Metallic Sphere in Water. **The Journal of the Acoustical Society of America**, vol. 36, no. 6, p. 1124–1137, 1964.

HICKLING, Robert; PLESSET, Milton S. Collapse and Rebound of a Spherical Bubble in Water. **Physics of Fluids**, vol. 7, no. 1, p. 7, 1964. DOI 10.1063/1.1711058.

HUANG, X.; SHANG, L.; CHEN, S.; XIA, J.; QI, X. P.; WANG, X. C.; ZHANG, T. R. & MENG, X. M. “Type- II ZnO nanorod-SnO₂ nanoparticle heterostructures: characterization of structural, optical and photocatalytic properties”. *Nanoscale*, 5: 3828, 2013.

HUANG, Yunfang Yuelin Wei, Jing Wang, Dan Luo, Leqing Fan, Jihuai Wu, Controllable fabrication of Bi₂O₃/TiO₂ heterojunction with excellent visible- light responsive photocatalytic performance, *Applied Surface Science*, Volume 423, 2017, Pages 119-130, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.158>.

IGNJATOVIĆ.S. C.Blawert. M.Serdechnova. S.Karpushenkov. M.Damjanović. P.Karlova. D.C.F.Wieland. M.Starykevich. S.Stojanović. Lj.Damjanović. Vasilić M.L.Zheludkevich. Formation of multi-functional TiO₂ surfaces on AA2024 alloy using plasma electrolytic oxidation. *Applied surface science* v. 544, p. 148875 , 1 abr. **2021**.

K. Nakata, A. Fujishima, J. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Photochem. Photobiol. C* 13 **2012** 169.

KARUPPUCHAMY, S.; Nonomura, K.; Yoshida, T.; Sugiura, T.; Minoura, H.; Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. *Solid State Ionics* **2002**, 151, 19.

KARUNAGARAN, B.; Kumar, R. T. R.; Kumar, V. S. ; Mangalaraj, D.; Narayandass, S. K.; Rao, G. M.; *Mater. Sci. Semicond. Process* **2003**, 6, 547.

KELLOGG, Herbert H. Anode Effect in Aqueous Electrolysis. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 97, no. 4, p. 133, **1950a**.

KELLOGG, Herbert H. Closure to “Discussion of ‘Anode Effect in Aqueous Electrolysis’ [Herbert H. Kellogg (pp. 133–142)].” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 97, no. 12, p. 471, **1950b**.

KELLOGG, Herbert H. Thermodynamic relationships in chlorine metallurgy. **JOM**, vol. 2, no. 6, p. 862–872, **1950c**.

KAMAT, P. V. “Manipulation of charge transfer across semiconductor interface. A criterion that cannot be ignored in photocatalyst design”. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3: 663, 2012.

KUO, Tsung-Rong *et al.* Extended visible to near-infrared harvesting of earth-abundant FeS₂-TiO₂ heterostructures for highly active photocatalytic hydrogen evolution. **Green**

chemistry: an international journal and green chemistry resource: GC v. 20, n. 7, p. 1640–1647, 2018.

KUMAR, Sandeep; SHARMA, Shelja; SOOD, Swati; UMAR, Ahmad; KANSAL, Sushil Kumar. Bismuth sulfide (Bi₂S₃) nanotubes decorated TiO₂ nanoparticles heterojunction assembly for enhanced solar light driven photocatalytic activity. **Ceramics International**, vol. 42, no. 15, p. 17551–17557, 2016.

KUMAR, S. Girish; GIRISH KUMAR, S.; KOTESWARA, K. S. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO). **Applied Surface Science**, vol. 391, p. 124–148, 2017.

LIEBERMAN, Ellin. Pediatric Hypertension: Clinical Perspective. **Mayo Clinic Proceedings**, vol. 69, no. 11, p. 1098–1107, 1994. DOI

LIU, Xiaohui; WANG, Shuaixing; DU, Nan; LI, Xinyi; ZHAO, Qing. Evolution of the Three- Dimensional Structure and Growth Model of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on 1060 Aluminum Alloy. **Coatings**.

LOPES, Osmando Ferreira. Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅ e estudo de suas propriedades fotocatalíticas.

LOPES, Osmando F., Kele T. G. Carvalho, Waldir Avansi, and Caue Ribeiro. Growth of BiVO₄ Nanoparticles on a Bi₂O₃ Surface: Effect of Heterojunction Formation on Visible Irradiation-Driven Catalytic Performance. *The Journal of Physical Chemistry C* 2017 121 (25), 13747

LOPES, O. F. et.al. Synthesis of BiVO₄ via oxidant peroxo-method: insights into the photocatalytic performance and degradation mechanism of pollutants. *New Journal of Chemistry*. v. 39, p. 6231-6237, 2015.

MARQUES, Fabielle Castelan ; STUMBO, Alexandre M ; CANELA, M. C. . Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para a geração de hidrogênio através da fotólise da água. *QUIMICA NOVA*, v. 40, p. 561-571, 2017

MASHTALYAR, Dmitry V. *et al.* Plasma electrolytic oxidation of the magnesium alloy MA8 in electrolytes containing TiN nanoparticles. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 33, n. 5, maio 2017.

MASHTALYAR, Dmitry V. *et al.* Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles. *Applied Surface Science*, v. 503, 15 fevereiro 2020.

MONFORT, Olivier; ROCH, Tomas; GREGOR, Maros; SATRAPINSKYY, Leonid; RAPTIS, Dimitrios; LIANOS, Panagiotis; PLESCH, Gustav. Photooxidative properties of various BiVO₄ /TiO₂ layered composite films and study of their photocatalytic mechanism in pollutant degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 5, no. 5, p. 5143–5149, 2017. DOI 10.1016/j.jece.2017.09.050.

MOROSOFF, Ellen. **Technology in the Workplace: A Changing Environment**. [S. l.:

s. n.], 1990.

MOURÃO, Henrique A. J. L.; HENRIQUE A J; DE MENDONÇA, Vagner R.; MALAGUTTI, Andréa R.; RIBEIRO, Caue. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, vol. 32, no. 8, p. 2181–2190, 2009. DOI 10.1590/s0100-40422009000800032.

MOURÃO, Henrique A. J. L. *et al.* Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova** v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, vol. 13, no. 3, p. 169–189, 2012. DOI 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>.

NIKOOMANZAR. EI, A. Fattah-alhosseini, M. Keshavarz. Effect of ZrO₂ nanoparticles addition to PEO coatings on Ti–6Al–4V substrate: Microstructural analysis, corrosion behavior and antibacterial effect of coatings in Hank’s physiological solution. **Ceramics International** v. 46, n. 9, p. 13114–13124, 15 jun. 2020.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, vol. 21, no. 1, p. 69–72, 1998.

OKUYA M.; Nakade, K.; Kaneko, S.; Sol. Energy Mater. Sol. Cells **2002**, 70, 425.

OLA, Oluwafunmilola; MERCEDES MAROTO-VALER, M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, vol. 24, p. 16–42, 2015. DOI 10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001.

PATIL, K. R.; Sathaye, S. D.; Kholam, Y. B.; Deshpande, S. B.; Pawaskar, N. R.; Mandale, A. B.; Mater. Lett **2003**, 57, 1775.

PAULMIER, T.; BELL, J. M.; FREDERICKS, P. M. Deposition of nano-crystalline graphite films by cathodic plasma electrolysis. **Thin Solid Films**, vol. 515, no. 5, p. 2926–2934, 2007. DOI 10.1016/j.tsf.2006.08.027.

PISSOLITTO, Yasmin Bastos. INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA A PLASMA (PEO) NO ALUMÍNIO COM OXALATO AMONÍACAL DE NÍÓBIO PRESENTE NO ELETRÓLITO. 2019, UFSCar-Sorocaba.

QURESHI, Akbar Ali *et al.* Facile formation of SnO₂–TiO₂ based photoanode and Fe₃O₄@rGO based counter electrode for efficient dye- sensitized solar cells. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 123, 1 3 2021.

RAMOS JR., R. O. Investigação de propriedades de filmes finos de TiO₂ e da Heteroestrutura SnO₂:4%Sb/TiO₂. 2018. 88f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

RODRIGUES, T. A., Obtenção de heteroestruturas SnO₂/Nb₂O₅ e aplicação em sistemas de interesse ambiental. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2021.

ROKNIAN, Masoud, Fattah-alhosseini, Arash, Gashti, Seyed Omid, & Keshavarz, Mohsen K. (2018). Study of the effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on pure titanium substrate: Microstructural analysis, antibacterial effect and corrosion behavior of coatings in Ringer's physiological solution. **Journal of alloys and compounds** v. 740, p. 330–345 , 5 abr. 2018.

S.M, Vasilyeva, I.V. Lukiyanchuk, A.A. Sergeev, A.Yu. Ustinov, K.A. Sergeeva, V.G. Kuryavyi. Ti/TiO₂-CoWO₄-Co₃(PO₄)₂ composites: Plasma electrolytic synthesis, optoelectronic properties, and solar light-driven photocatalytic activity. **Journal of alloys and compounds** v. 863, p. 158066 , 15 maio 2021.

SANKAPAL, B. R.; Sartale, S. D.; Lux-Steiner, M. C.; Ahmed, E., C. R.; *Chimie* **2006**, 9, 702.

SARBISHEI Sahand ,Mohammad Ali Faghihi Sani, Mohammad Reza Mohammadi. Effects of alumina nanoparticles concentration on microstructure and corrosion behavior of coatings formed on titanium substrate via PEO process. **Ceramics International** v. 42, n. 7, p. 8789–8797 , 15 maio 2016.

SOARES, Fernando Camargo. Síntese de heteroestruturas TiO₂/BiVO₄ via “blocos de construção” para aplicação em fotocatalise heterogênea. 6 Mar. 2020. Available at: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/13187>. Accessed on: 1 Dec. 2020.

STOJADINOVIC, Stevan. Plasma electrolytic oxidation of metals. *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 78, no. 5, p. 713–716, 2013.

STOJADINOVIC, Stevan. Plasma electrolytic oxidation of metals. **Journal of the Serbian Chemical Society**, vol. 78, no. 5, p. 713–716, 2013.

SOOD, Swati, Surinder Kumar Mehta, A.S.K. Sinha, Sushil Kumar Kansal, Bi₂O₃/TiO₂ heterostructures: Synthesis, characterization and their application in solar light mediated photocatalyzed degradation of an antibiotic, ofloxacin, *Chemical Engineering Journal*, Volume 290, 2016, Pages 45-52, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.017>.

TADA, Hiroaki; NAYA, Shin-Ichi. Atomic Level Interface Control of SnO₂-TiO₂ Nanohybrids for the Photocatalytic Activity Enhancement. **Catalysts**, 3 2 2021.

TERRA, Sávía Del Vale e colab. Fotodegradação de dipirona por catálise heterogênea empregando TiO₂/UV. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 1, p. e73911646, 1 Jan 2020.

TRIVINHO-STRIXINO, F.; SANTOS, J. S.; SOUZA SIKORA, M. Electrochemical Synthesis of Nanostructured Materials. **Nanostructures**, , p. 53–103, 2017. DOI 10.1016/b978-0-323-49782-4.00003-6. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-323-49782-4.00003-6>.

323-49782-4.00003-6.

V. Dmitry Mashtalyar, Sergey L. Sinebryukhov, Igor M. Imshinetskiy, Andrey S. Gnedenkov, Konstantine V. Nadaraia, Alexander Yu. Ustinov, Sergey V. Gnedenkov. Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles. **Applied surface science** v. 503, p. 144062, 15 fev. 2020.

VASILYEVA, M. S. *et al.* Plasma Electrolytic Synthesis and Characteristics of WO₃-FeO-Fe₂O₃ and WO₃-FeO-Fe₂(WO₄)₃ Heterostructures. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**. [S.l.: s.n.].

VIGIL, E.; Gonzalez, B.; Zumeta, I.; Docteur, S.; Peiro, A. M.; Gutierrez-Tauste, D.; Dominogo, C.; Domenech, X.; Ayllon, J. A.; *J. Cryst. Growth* **2004**, 262, 366.

YANG, Jingxia; RUI, Yichuan, *et al.* Black SnO₂-TiO₂ Nanocomposites with High Dispersion for Photocatalytic and Photovoltaic Applications. **ACS Appl. Nano Mater.**, 6 4 2020.

YASUDA, H. Operational Parameters of Plasma Polymerization. **Plasma Polymerization**, , p. 277-333, 1985a. DOI 10.1016/b978-0-12-768760-5.50012-8.

YASUDA, H. Scope of Polymer Formation by Plasma Polymerization. **Plasma Polymerization**, , p. 4-10, 1985b. DOI 10.1016/b978-0-12-768760-5.50005-0.

YEROKHIN, A. L.; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; DOWEY, S. J. Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, vol. 122, no. 2-3, p. 73-93, 1999. DOI 10.1016/s0257-8972(99)00441-7.

ZHU, X.; Zhang, F.; Wang, M.; Gao, X.; Luo, Y.; Xue, J.; Zhang, Y.; Ding, J.; Sun, S.; Bao, J.; Gao, C. A shuriken-shaped m-BiVO₄{0 0 1} - TiO₂ heterojunction: synthesis, structure and enhanced visible light photocatalytic activity. *Applied catalysis A: general*, v. 521, p. 42-49, 2016.

ZHANG, Lisha; WANG, Wenzhong; YANG, Jiong; CHEN, Zhigang; ZHANG, Wenqing; ZHOU, Lin; LIU, Shengwei. Sonochemical synthesis of nanocrystallite Bi₂O₃ as a visible- light-driven photocatalyst. **Applied Catalysis, A: General**, vol. 308, p. 105-110, Jul. 2006.

ZHENG, Y. H.; ZHENG, L. R.; ZHAN, Y. Y.; LIN, X. Y.; ZHENG, Q. & WEI, K. M. "Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis". *Inorg. Chem.*, 46: 6980, 2007.