

Universidade Federal de São Carlos – campus Sorocaba – SP

Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais – PPGCM

Grupo de Pesquisa em tratamento de Superfície e Materiais Nanoestruturados –  
GPSM nano

Tese de doutorado

“Modificação da superfície do Titânio através da técnica de PEO (Oxidação Eletrolítica assistida por Plasma), dopagem do óxido e a investigação das propriedades fotocatalíticas”

Doutorando: Uanderson Mezavila Garcia  
Orientador: Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino

Sorocaba

2026

Uanderson Mezavila Garcia

Modificação da superfície do Titânio através da técnica de PEO (Oxidação Eletrolítica assistida por Plasma), dopagem do óxido e a investigação das propriedades fotocatalíticas.

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais para obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Trivinho  
Strixino.

Sorocaba

2026

## FICHA CATALOGRÁFICA

Garcia, Uanderson Mezavila

Modificação da superfície do titânio através da técnica de PEO (Oxidação Eletrolítica assistida por Plasma), dopagem do óxido e a investigação das propriedades fotocatalíticas / Uanderson Mezavila Garcia -- 2024. 127f.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Prof. Dr. Francisco Trvinho Strixino

Banca Examinadora: Prof. Dr. Francisco Trvinho

Strixino, Profa. Dra. Valeria Cristina Fernandes, Profa.

Dra. Mariana de Souza Sikora, Prof. Dr. Vagner Romito

de Mendonça, Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini

Bibliografia

1. Oxidação eletrolítica a plasma. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Semicondutores TiO<sub>2</sub>. I. Garcia, Uanderson Mezavila. 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

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato: nome do discente Uanderson Mezavila Garcia realizada em 20/12/2024.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
DOS MATERIAIS – PPGCM-So

### Comissão: Julgadora

Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino (UFSCar - So)

Prof<sup>a</sup>. Dra. Valeria Cristina Fernandes (UFBa)

Prof<sup>a</sup>. Dra. Mariana de Souza Sikora (UTFPR)

Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça (IFSP/UFSCar - So)

Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini (UFSCar - So)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, que me deu discernimento, forças para lutar e a graça de superar todas as dificuldades ao longo desta jornada.

À minha esposa, Joseane, meu agradecimento mais profundo por ter sido meu porto seguro, por caminhar lado a lado comigo, me apoiar e demonstrar um companheirismo inestimável em cada etapa.

À minha querida mãe, Olga, agradeço pelo amor incondicional, pelas orações e por sempre estar ao meu lado, servindo de base e incentivo para que eu continuasse. Sem o seu apoio, este sonho não seria possível.

Aos meus amados filhos, Ryan e Nicole, que são a minha maior motivação diária. Obrigado pelo carinho, pela compreensão nas minhas horas de ausência e por encherem meu coração de força para lutar por um futuro melhor para nós. Sem o amor de vocês, esta jornada não faria sentido.

Expresso minha sincera gratidão ao meu orientador, Dr. Francisco Trivinho-Strixino, pela paciência generosa, confiança e liderança essencial nesta caminhada. Da mesma forma, agradeço imensamente ao Prof. Dr. Giovanni Mambrini, cuja ajuda, dedicação constante e parceria foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores membros da banca examinadora, meu muito obrigado pelo tempo dedicado e pelas valiosas contribuições à avaliação deste estudo.

Aos colegas e amigos do grupo de estudos da UFSCar (GPSM-nano), do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar São Carlos, e da UNESP Sorocaba, obrigado pelo excelente ambiente de pesquisa, discussões técnicas e apoio mútuo nos laboratórios.

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

Por fim, agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) pela oportunidade de realização deste doutorado e ao CNPq pelo indispensável financiamento da pesquisa.

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre o desenvolvimento e a caracterização de filmes semicondutores à base de dióxido de titânio  $\text{TiO}_2$ , obtidos através da técnica de Oxidação Eletrolítica Assistida por Plasma (PEO) aplicados à fotocatalise heterogênea. O objetivo central consistiu em avaliar o impacto da incorporação de diferentes elementos incluindo metais de transição (Nb, Ni, Cu, Mo, W e Fe) e terras raras (Ce) combinados a variações controladas de pH (meios ácidos, neutros e básicos), sobre as propriedades estruturais, ópticas e morfológicas dos revestimentos produzidos. As análises revelaram que a natureza do eletrólito desempenha um papel decisivo na cinética de crescimento e na cristalinidade dos óxidos. Enquanto as soluções contendo  $\text{H}_3\text{PO}_4$  propiciaram o surgimento de picos associados a fases cristalinas, o meio básico baseado em  $\text{NH}_4\text{OH}$  induziu um caráter predominantemente amorfo na maior parte das amostras. A microscopia eletrônica revelou superfícies rugosas com poros típicos do plasma, cujos diâmetros e distribuição foram severamente ditados pelo eletrólito. Opticamente, ensaios de refletância difusa estimaram os valores de bandgap dos filmes, apontando sutis deslocamentos na borda de absorção eletrônica induzidos pelos incorporantes na matriz de  $\text{TiO}_2$ . Adicionalmente, as curvas de transientes de corrente mapearam com precisão o regime de quebra dielétrica durante a transição para o regime de plasma. Em relação à incorporação, o nióbio exibiu a maior taxa em meio ácido (12,4%), embora sem reflexos significativos no desempenho fotocatalítico. Os ensaios revelaram que as três melhores eficiências na degradação da rodamina B sob radiação UVA foram obtidas pelas amostras modificadas com molibdênio em meio básico (44,8%), seguidas de perto pelos sistemas coincorporados com molibdênio-ferro (29,3%) em meio básico e molibdênio-ferro (21,6%) em meio ácido.

Palavras-chave: Oxidação Eletrolítica a Plasma, Fotocatálise Heterogênea, Terras raras, Óxido de Titânio, Metais de transição, Semicondutores.

## ABSTRACT

This study investigates the development and characterization of titanium dioxide TiO<sub>2</sub> semiconductor films synthesized via Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) for applications in heterogeneous photocatalysis. The primary objective was to evaluate the impact of incorporating various elements — including transition metals (Nb, Ni, Cu, Mo, W, and Fe) and rare earths (Ce) — combined with systematically controlled pH variations (acidic, neutral, and basic media), on the structural, optical, and morphological properties of the resulting coatings. The results demonstrated that the electrolyte composition plays a major role in oxide growth kinetics and crystallinity. While H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> -based solutions favored the detection of crystalline phases, the basic medium containing NH<sub>4</sub>OH led to a mostly amorphous structure across most samples. Scanning electron microscopy revealed rough surfaces with pores typical of plasma discharges, with diameters and distribution strongly dictated by the electrolyte. Optically, diffuse reflectance spectroscopy estimated the films' bandgap values, showing subtle shifts in the electronic absorption edge induced by the incorporated elements within the TiO<sub>2</sub> matrix. Additionally, current transient curves precisely mapped the dielectric breakdown behavior during the transition to the plasma regime. Regarding the incorporation process, niobium achieved the highest rate in an acidic medium (12.4%), though it did not yield substantial performance gains in photocatalysis. Assays revealed that the top three efficiencies for Rhodamine B degradation under UVA radiation were achieved by molybdenum-modified samples in a basic medium (44.8%), followed closely by molybdenum-iron co-incorporated systems (29.3%) in a basic medium and molybdenum-iron (21.6%) in an acidic medium.

Keywords: Plasma Electrolytic Oxidation, Heterogeneous Photocatalysis, Titanium oxide, Rare earths, Transition metals, Semiconductors.

# SUMÁRIO

RESUMO.....	6
SUMÁRIO.....	8
1. INTRODUÇÃO.....	11
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA GERAL.....	14
2.1. O TITÂNIO .....	14
2.2. FUNDAMENTOS DA ELETRÓLISE.....	15
2.3. OBTENÇÃO DE SEMICONDUTORES DE TiO <sub>2</sub> ATRAVÉS DA TÉCNICA DE PEO 16	
2.4. SEMICONDUTORES .....	21
2.5. FOTOCATALISE .....	24
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA ESPECÍFICA SOBRE A INCORPORAÇÃO DE ELEMENTOS NO TiO <sub>2</sub> .....	26
4. OBJETIVOS.....	32
4.1. Objetivo Geral .....	32
4.2. Objetivos Específicos .....	32
5. MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
5.1. O PROCESSO DE MANEIRA GERAL .....	33
5.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO PROCESSO DE PEO.....	34
5.3. PREPARO DO SUBSTRATO DE TITÂNIO PARA SINTESE DO SEMICONDUTOR ATRAVÉS DA TÉCNICA DE PEO.....	36
5.4. SEMICONDUTORES DE CONTROLE (BRANCO) DAS CONDIÇÕES COM ELEMENTOS INCORPORANTES.....	37
5.4.1. CONDIÇÕES DO ELETRÓLITO E ELEMENTOS A SER INCORPORADO NA CAMADA DO ÓXIDO .....	38
5.4.2. ELEMENTO INCORPORANTE CÉRIO .....	39
5.4.3. ELEMENTO INCORPORANTE NIÓBIO.....	39
5.4.4. ELEMENTO INCORPORANTE NÍQUEL.....	40
5.4.5. ELEMENTO INCORPORANTE COBRE.....	40
5.4.6. ELEMENTO INCORPORANTE MOLIBDÊNIO.....	42
5.4.7. ELEMENTO INCORPORANTE TUNGSTÊNIO.....	43

5.4.8.	ELEMENTOS INCORPORANTES TUNGSTÊNIO E MOLIBDÊNIO .....	43
5.4.9.	ELEMENTO INCORPORANTE FERRO.....	44
5.4.10.	ELEMENTOS INCORPORANTES TUNGSTÊNIO E FERRO .....	44
5.4.11.	ELEMENTOS INCORPORANTES MOLIBDÊNIO E FERRO .....	45
5.5.	EXPERIMENTOS DE FOTOCATALISE. ....	45
5.6.	CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DAS FASES CRISTALINAS POR DRX...47	
5.7.	CARACTERIZAÇÃO DAS MORFOLOGIAS E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS.....	51
5.8.	CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO BAND GAP POR EXPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS) .....	51
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	53
6.1.	Crescimento e formação dos filmes (PEO) do grupo TRATADO COM 2700 S. 53	
6.1.1.	Curvas cronopotenciométricas (assinatura digital do processo).....	53
6.1.2.	Análise da composição química (EDS - Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia). ....	57
6.1.3.	Análise da composição de fases (DRX – Difratomia de raios X).....	58
6.1.4.	Análise da estimativa do tamanho de cristalito .....	60
6.1.5.	Caracterização das propriedades ópticas.....	61
6.1.5.1.	Análises das propriedades ópticas de reflectância difusa.....	61
6.1.5.2.	Determinação de band gap pela função de Kubelka-Munk e o método de Tauc. 63	
6.1.6.	Caracterização Morfológica e análise da distribuição das áreas dos poros. 64	
6.1.7.	Resumo parcial dos resultados.....	67
6.2.	Crescimento e formação dos filmes (PEO) do grupo TRATADO COM 1200 S. 68	
6.2.1.	Curvas cronopotenciométricas (assinatura digital do processo).....	68
6.2.2.	Análise da composição química (EDS - Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia). ....	78
6.2.3.	Análise da composição de fases (DRX – Difratomia de raios X).....	81
6.2.4.	Análise da estimativa do tamanho de cristalito .....	91

6.2.5.	Caracterização das propriedades ópticas.....	95
6.2.5.1.	Análises das propriedades ópticas de reflectância difusa.....	95
6.2.5.2.	Determinação de band gap pela função de Kubelka-Munk e o método de Tauc.	97
6.2.6.	Caracterização Morfológica e análise da distribuição das áreas dos poros.	100
6.2.7.	Resumo parcial dos resultados.....	112
7.	TESTE FOTOCATALÍTICO EM RADIAÇÃO UVA.....	112
8.	CONCLUSÕES.....	115
9.	Referências.....	117
10.	APÊNDICE .....	127

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional mundial atrelado ao desenvolvimento da indústria do mundo moderno, demandam cada vez mais energia e geralmente os países recorrem a fontes energéticas tradicionais não renováveis, aumentando a poluição e a contaminação do meio ambiente. Impactando diretamente o solo, e principalmente o ar e a água<sup>1; 2</sup>.

Com a crescente necessidade de preservar o meio ambiente, com o intuito de mitigar determinados agentes contaminantes, os trabalhos científicos concentraram esforços para desenvolver tecnologias sustentáveis para degradação de contaminantes tóxicos e não biodegradável, seja líquido ou gasoso<sup>3</sup>. O trabalho de Fujishima e Honda<sup>4</sup> foram os precursores utilizando a técnica de fotoatividade, estudaram a fotólise da água induzida por TiO<sub>2</sub>, na qual a eletrólise da água pode ocorrer sem a aplicação da energia elétrica, dependendo de algumas circunstâncias.

Os materiais fotoativos têm a capacidade de absorver a luz, utilizando-a para potencializar transformações químicas ou físicas. Esses materiais podem ser ativados por diferentes comprimentos de onda de luz (como UV, visível ou infravermelho). Ao serem excitados, promovem reações como a geração de elétrons e/ou buracos, podem ser aplicados na fotodecomposição de poluentes, ou conversão de energia luminosa em energia elétrica<sup>4</sup>.

Ainda sobre fotoatividade, a fotocatalise é um processo onde a luz (geralmente UV ou visível) ativa o catalisador potencializando uma reação química. Existem vários tipos de fotocatalise, porém as mais utilizadas são: a fotocatalise homogênea, onde o catalisador e o reagente estão na mesma fase (geralmente aquosa); e a fotocatalise heterogênea, onde o catalisador e reagente estão em fases diferentes, (geralmente catalisador sólido e o reagente na fase aquosa ou gasosa). Por exemplo o dióxido de titânio que sob a ação da luz UV gera pares de elétron-buraco, promovendo reações na superfície do catalisador que levam à transformação dos reagentes<sup>5; 6; 7</sup>.

A degradação dos elementos que poluem o meio ambiente (solo, água e atmosfera) pode ser eficazmente alcançada pela fotocatalise heterogênea. Dentre os poluentes podemos citar por exemplo, íons de nitrogênio, íons de metais pesados, poluentes orgânicos persistentes (POPs), resíduos poliméricos, bactérias patogênicas, entre outros<sup>2</sup>.

Existem vários tipos de fotocatalisadores, eles podem ser os não óxidos como a classe dos sulfetos: entre eles o sulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), sulfeto de tungstênio (WS), sulfeto de cobre ( $\text{CuS}$ ), sulfeto de zinco ( $\text{ZnS}$ ) e sulfeto de cádmio ( $\text{CdS}$ ), além dos nitretos como o  $\text{C}_3\text{N}_4$ . E principalmente os óxidos: por exemplo,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; vale destacar o dióxido de titânio  $\text{TiO}_2$ , seja na sua forma original ou modificada é um dos fotocatalisadores mais populares e a base de vários materiais fotoativos compostos modernos<sup>1</sup>.

Existem várias técnicas de produção de semicondutores dentre elas podemos citar: sol-gel<sup>8; 9</sup>, precipitação química<sup>10</sup>, hidrotérmico/ solvotérmico<sup>9; 11</sup> e finalmente o anódico que pode ser considerado um método de baixo custo<sup>12</sup> obtido por anodização<sup>13; 14</sup> ou por anodização de alto campo conhecido como PEO (Plasma electrolytic oxidation)<sup>15; 16</sup>.

No processo de eletrólise obtido por PEO, altas tensões são aplicadas para formar descargas de plasma. Essas descargas resultam na formação de camadas de óxidos na superfície dos metais com alta aderência e resistência mecânica<sup>12; 17</sup>. Além disso, as condições de síntese dependem da escolha do eletrólito, a temperatura de operação e a aplicação de tensões que podem variar de 200 a 800 volts dependendo do material e da aplicação desejada<sup>12; 17</sup>. Durante o processo é possível dopar a camada de óxido com partículas ou íons adicionando elementos no eletrólito para se obter melhorias significativas nas propriedades, como aumento da condutividade elétrica, estabilidade química e atividade catalítica. Essas partículas ou íons são incorporadas ao óxido anódico durante o processamento do PEO<sup>18; 19</sup>.

Existe uma classe de metais denominada metais válvulas, geralmente seus óxidos são empregados como semicondutores devido às suas propriedades semicondutoras e capacidade de formar uma camada de óxido protetora naturalmente na superfície quando expostos ao ar, essa característica torna possível a oxidação controlada do metal pelo meio eletroquímico<sup>20; 21</sup>. Os metais válvulas mais comuns incluem: Ta, Nb, Al, Zr, Ti, Hf, Bi, Sb, W,<sup>17; 20; 21</sup>. Esses metais possuem a característica de permitir o fluxo da corrente elétrica em apenas um sentido quando polarizados, semelhantemente a uma válvula hidráulica que permite a passagem do fluido em sentido único<sup>21</sup>.

O semicondutor é um material cuja a condutividade elétrica é intermediária a de um condutor metálico como o cobre e um isolante como o vidro, essa característica

pode ser alterada através da dopagem, variação da temperatura e exposição a luz geralmente UV <sup>1</sup>.

O semicondutor de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) puro como fotocatalisador, tem como principal limitação a alta taxa de recombinação dos pares elétron-buraco gerados pela irradiação de luz. A dopagem com metais de transição, como por exemplo: Fe, Cu e W, pode criar "armadilhas" para esses elétrons e buracos. Isso retarda a recombinação, permitindo que as cargas migrem para a superfície do material para participar das reações de oxidação e redução<sup>22; 23</sup>.

A técnica de PEO permite o controle da morfologia e da estrutura cristalina da camada de óxido. A incorporação de elementos como Cério (Ce) e Nióbio (Nb) pode influenciar a formação das fases cristalinas, especialmente a fase anatásio do TiO<sub>2</sub>, que é a mais ativa para fotocatalise. Além disso, a dopagem pode aumentar a área de superfície específica e a porosidade da camada, o que aumenta o número de sítios ativos para as reações <sup>17; 24</sup>.

Vale ressaltar que a técnica de PEO revela-se particularmente promissora no tratamento superficial do titânio, ao viabilizar a formação de camadas porosas de óxido que podem ser simultaneamente dopadas ou incorporadas com distintos elementos químicos. Tal abordagem permite a modulação precisa das propriedades estruturais, eletrônicas e morfológicas do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), ampliando significativamente sua eficiência em processos fotocatalíticos, sobretudo sob irradiação solar ou UV.

Nesse trabalho ainda não conseguimos determinar se a camada de óxido é dopada com os íons desses elementos ou simplesmente esses elementos estão decorando a camada de óxido, portanto nesse trabalho denominaremos a presença desses elementos simplesmente como elementos incorporados. Nesse contexto, diversos elementos incorporantes foram explorados nesse trabalho, com potenciais específicos para o aprimoramento do desempenho fotocatalítico:

O cério (Ce), favorece a redução do "*band gap*", amplia a absorção de luz visível e promove uma separação de cargas mais eficiente, além de potencializar a mineralização de poluentes por meio da indução de defeitos eletrônicos na estrutura do TiO<sub>2</sub> <sup>25; 26</sup>. Já o níquel (Ni) atua na extensão da resposta espectral para a região visível, funcionando como centro de captura de elétrons e influenciando a morfologia cristalina, o que resulta em maior área superficial ativa <sup>27</sup>.

O nióbio (Nb) destaca-se por sua capacidade de reduzir expressivamente o “*band gap*”, gerar superfícies altamente porosas e facilitar a transferência de carga, atributos essenciais para uma fotocatalise mais eficiente <sup>28; 29</sup>. Para o cobre (Cu) a contribuição fica por conta da estabilização da fase anatásio, além de reduzir a recombinação de pares elétron-buraco e ampliar a absorção na faixa da luz visível <sup>30; 31</sup>.

Os elementos de transição molibdênio (Mo) e tungstênio (W), frequentemente estudados em conjunto, suprimem a formação da fase rutilo, promovem maior porosidade e área superficial, e favorecem a separação de cargas, aspectos que elevam a eficiência de degradação de contaminantes <sup>32; 33</sup>.

Por fim, o ferro (Fe) atua na redução do bandgap e na diminuição da recombinação de cargas fotogeradas, resultando em maior eficácia na degradação de poluentes orgânicos <sup>34; 35</sup>.

O intuito deste trabalho é obtenção um estudo amplo de semicondutores a base de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), incorporados com vários elementos para fornecer uma gama de dados específicos, modificação do TiO<sub>2</sub> (obtido por PEO com a incorporação de vários elementos). Podendo contribuir com futuros trabalhos do grupo e/ ou da comunidade científica, nas mais diversas aplicações.

Foram realizadas caracterizações morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), químicas por Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDS), análise da estrutura cristalina por Difração de Raios X (DRX), dimensionamento do tamanho de cristalito, teste de fotodegradação de corante rodamina b, caracterização de absorbância e caracterização de refletância difusa.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA GERAL**

### **2.1. O TITÂNIO**

O titânio, é utilizado como material de engenharia avançada, sendo utilizado em diversas áreas com aplicações que vão desde o emprego do metal puro diretamente, em forma de ligas, com tratamentos específicos superficiais, derivados como óxidos ou ainda na melhoria de outras ligas metálicas. Pode ser utilizado em indústrias aeroespaciais <sup>36; 37</sup>, petroquímicas <sup>38; 39</sup>, aplicações criogênicas <sup>40; 41</sup>, biomateriais <sup>42; 43</sup>, catálise <sup>44; 45</sup> e fotocatalise <sup>46; 47</sup>. Além disso, os atributos que se destacam nessas

aplicações são as propriedades mecânicas, baixa densidade, biocompatibilidade, e resistência a corrosão <sup>48</sup>.

O titânio é frequentemente utilizado devido às suas propriedades físicas e químicas favoráveis. Dentre as suas aplicações podemos destacar: sensores <sup>49; 50</sup>, células solares<sup>51; 52</sup>, dispositivos de memórias<sup>53; 54</sup>, dispositivos optoeletrônicos <sup>55; 56</sup>, capacitores <sup>57; 58</sup>, varistores <sup>59; 60</sup>, dispositivos de armazenamento de energia <sup>61; 62</sup> e fotocatalisadores <sup>63; 64</sup>.

O titânio é um metal válvula de grande resistência a corrosão, possui capacidade de formação de uma camada de óxido protetora que ocorre naturalmente quando exposto à atmosfera de oxigênio, formando assim uma fina camada de óxido denominada camada barreira. Apesar do titânio metálico possuir propriedades intrínsecas interessantes, é possível fabricar outros materiais a partir do titânio através de algumas técnicas físicas ou químicas <sup>65</sup>. A modificação pode ser realizada de diversas maneiras, porém a técnica de PEO possui bastante vantagens, com custo relativamente baixo, alta aderência da camada de óxido, elevada área superficial, alta porosidade <sup>12; 17; 21</sup>.

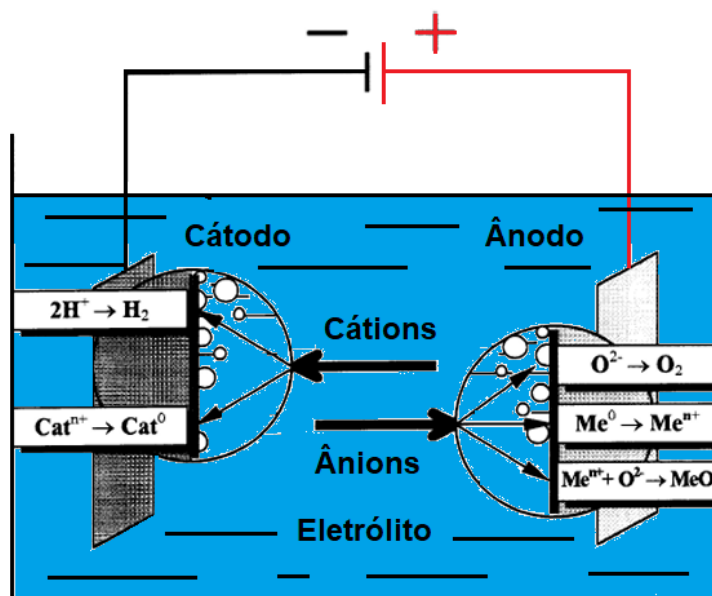
## 2.2. FUNDAMENTOS DA ELETRÓLISE.

A eletrólise de soluções aquosas envolve vários processos nos eletrodos conforme pode ser observado na Figura 1. No ânodo, ocorre a liberação de oxigênio gasoso e/ou oxidação do metal, podendo ocorrer a dissolução da superfície ou à formação de uma camada de óxido, dependendo do material. No cátodo, ocorre a liberação de hidrogênio gasoso e/ou redução de cátions.

Em processos eletrolíticos convencionais, esses processos são geralmente considerados em um modelo simplificado, onde a interface eletrodo-eletrólito é representada por um sistema de duas fases com uma camada dupla carregada <sup>12; 21</sup>.

Em processos concorrentes, como a liberação de gases, são frequentemente negligenciados ou considerados com fatores de correção. Contudo, essa simplificação nem sempre é justificável, pois, em certas condições, os resultados são significativamente influenciados pelos processos que ocorrem no ambiente gasoso ao redor do eletrodo e/ou em suas camadas superficiais <sup>12; 21</sup>.

Figura 1 - Esquema do processo de eletrólise em solução aquosa



Fonte: Adaptado de Yerokhin et al <sup>12</sup>.

### 2.3. OBTENÇÃO DE SEMICONDUTORES DE $\text{TiO}_2$ ATRAVÉS DA TÉCNICA DE PEO

O processo de PEO, também conhecido como anodização de alta campo e denominado como Oxidação Eletrolítica assistida a Plasma, assim como o processo de anodização convencional, pode ser empregado para a obtenção de camadas de óxido controladas. Esse tipo de técnica desempenha um papel significativo na obtenção de semicondutores, especialmente na fabricação de dispositivos eletrônicos <sup>12; 17</sup>.

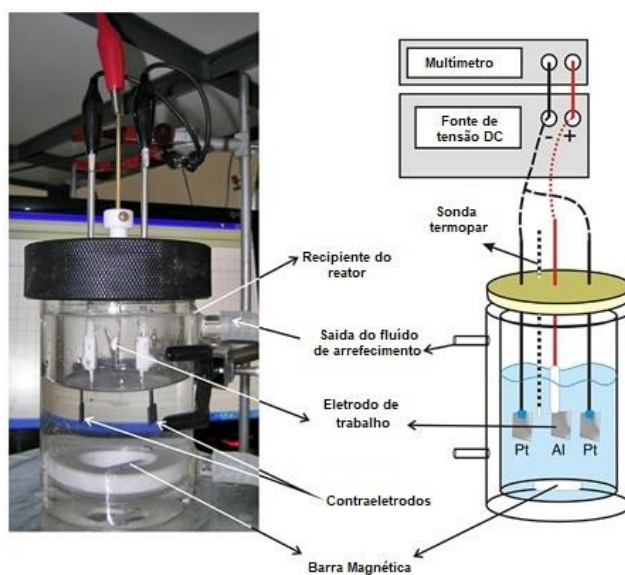
O processo de PEO pode ser realizado de acordo com dois métodos: o galvanostático e o potencioestático. No método potencioestático o potencial é fixado e a resposta do sistema ocorre com a variação da corrente elétrica em função do tempo. Já para o método galvanostático a densidade de corrente é fixada e a resposta do sistema ocorre com a variação do potencial <sup>12; 21</sup>.

A síntese da camada de óxido pelo processo de oxidação eletrolítica assistida por campo elétrico (PEO) melhora a proteção do titânio, substituindo a camada barreira natural inicial. Esta nova camada geralmente é composta por óxidos polimorfos de titânio, incluindo fase anatásio, rutilo e brookita, sendo o rutilo a fase do óxido mais resistente <sup>1; 65</sup>. De maneira geral a síntese da camada de óxido através do

PEO permite a formação de uma camada com elevada durabilidade, espessuras relativamente grandes, boa uniformidade, fortemente aderidas, além da incorporação de componentes metálicos de forma complexa <sup>17</sup>.

A técnica de PEO, possui como característica, temperaturas na ordem de milhares de Kelvin, especificamente com maior concentração no local de formação da camada de óxido, onde a camada de óxido é fundida (acima de 9000 K) <sup>66</sup>. Consequentemente se solidifica ao entrar em contato com eletrólito, permitindo também que o calor seja transferido para o restante do sistema <sup>17</sup>. O mecanismo de transferência de calor permite o controle desta temperatura através de sistemas de arrefecimento específicos. O arrefecimento rápido da região exercido pelo controle de temperatura do eletrólito, atenua a temperatura localizada. E o eletrólito, por sua vez, é arrefecido pelo fluido (banho termostatizado) que passa pela cavidade da câmara de vidro do reator de anodização <sup>21</sup>, conforme pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Ilustração e detalhamento do sistema de anodização, utilizado para produzir amostras de óxidos anódicos em metais.



Fonte: Adaptado de Trivinho-Strixino <sup>21</sup> et. al.

O sistema de PEO foi inspirado no sistema de anodização, em que Trivinho-Strixino et. al. <sup>21</sup> utilizaram e está demonstrado na Figura 2. A câmara do reator é de vidro, constituída por duas cavidades, uma intermediária e independente do eletrólito, por onde circula o líquido de arrefecimento e outra interna que contém o eletrólito. Além disso, o sistema conta com dois contraeletrodos de platina dispostos

paralelamente e entre eles o eletrodo de trabalho (metal a ser oxidado). Uma sonda termopar para controlar a temperatura próximo da região onde ocorre o processo de PEO. O sistema ainda conta com uma fonte de tensão DC com o polo negativo conectado nos contraeletrodos e o positivo no eletrodo de trabalho. Um multímetro conectado em paralelo, responsável pela leitura e o envio de dados para o computador. E finalmente uma barra magnética e um agitador completa o sistema <sup>21; 67</sup>.

Segundo alguns autores o processo de PEO é uma evolução da anodização convencional, produzindo revestimentos óxidos cerâmicos com maior robustez <sup>17; 65</sup>.

A composição dos eletrólitos e o pH afetam diretamente as características das descargas e a microestrutura das camadas formadas. Contudo, soluções alcalinas são frequentemente usadas, por exemplo, eletrólitos contendo hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio são comuns <sup>12</sup>. Todavia eletrólitos de soluções ácidas também são utilizados, dentre eles soluções de ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido oxálico, entre outros <sup>21; 68</sup>.

A dopagem é uma técnica para Introdução de íons diretamente na matriz do óxido para modificar as propriedades desses óxidos, melhorando a resistência à corrosão e a dureza, atividade catalítica e eficiência fotocatalítica, entre outros. <sup>18; 19</sup>.

O processo de anodização de alto campo com potenciais variando de 200 – 800 V, recebeu diferentes denominações ao longo do tempo, como por exemplo: Anodização dura, anodização por faísca, oxidação por microarcs e oxidação por plasma <sup>12; 21</sup>.

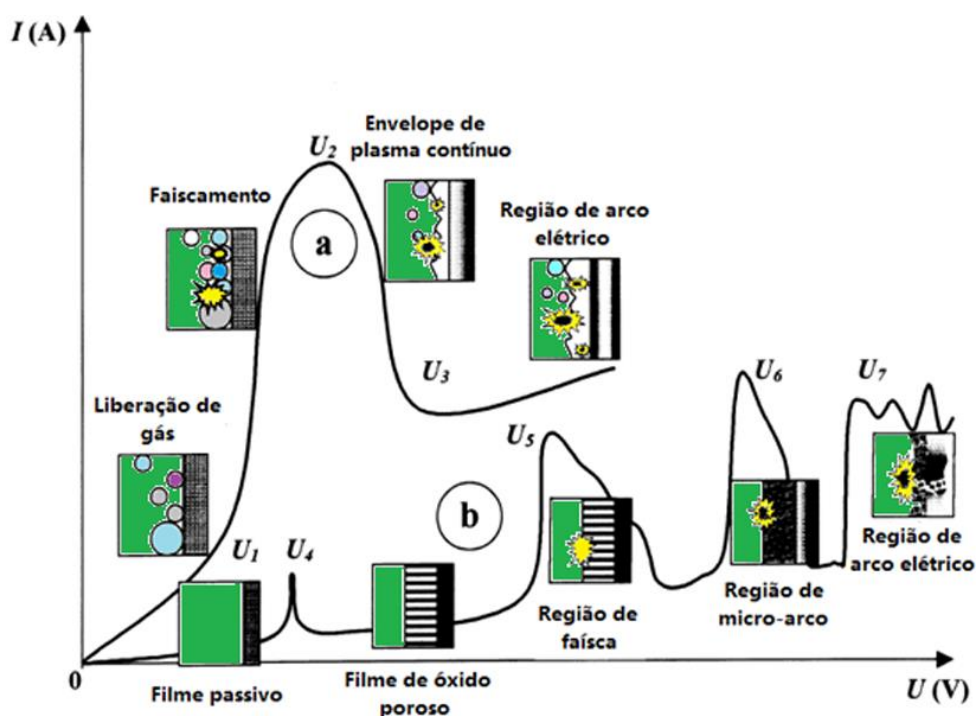
Quando o potencial de ruptura dielétrica não é atingido o processo é denominado anodização dura, porém quando é atingido é denominado PEO Oxidação eletrolítica assistida por Plasma. Quando ocorre a ruptura dielétrica a energia liberada se dissipa, de maneira que se converte em energia luminosa e energia térmica, isto é, ocorre a geração de micro descargas conhecidas como “sparks” enquanto que simultaneamente ocorre a equalização térmica in situ, do material que está sendo fundido com o eletrólito em temperatura controlada <sup>12; 21</sup>.

Além disso, é importante destacar, que após a região de crescimento linear (formação da camada barreira), se inicia as primeiras oscilações de tensão, sendo denominado de tensão de ruptura. Este valor de tensão está relacionado ao fenômeno que ocorre na interface entre o filme e a solução, conhecido como ruptura eletrolítica <sup>68</sup>.

Durante as etapas de crescimento do óxido, espécies carregadas do eletrólito são incorporadas no filme. Essas espécies podem ser cátions metálicos (carregados positivamente) ou ânions do eletrólito (carregados negativamente)<sup>68</sup>.

A Figura 3 mostra dois tipos de curvas (corrente em função da tensão), que correspondem a diferentes tipos de descarga elétrica que ocorre no processo de PEO.

Figura 3 – Ilustração dos dois tipos de diagrama de corrente-tensão para os fenômenos que ocorrem dentro do processo de PEO: (a) desenvolvimento de fenômenos de descarga na área próxima ao eletrodo e (b) formação de filme passivo na superfície do eletrodo.



Fonte: Adaptado de Yerokhin et al.<sup>12</sup>.

A curva (corrente-tensão) do sistema tipo (a) é aplicado para metais que não formam camada de óxido passivo, de maneira que, a curva do sistema tipo (b) é aplicado para metais que formam camada de óxido passivo como os metais válvulas.

Quando a tensão é relativamente baixa, a cinética dos processos de eletrodo para ambos os sistemas está em conformidade com as leis de Faraday e as características de corrente-tensão da célula variam de acordo com a lei de Ohm<sup>12</sup>. Desta forma ao elevar a tensão conseqüentemente a corrente também aumenta,  $U_1$  para o sistema tipo (a) e  $U_4$  para o sistema tipo (b). Quando a sistema atinge uma tensão crítica, o comportamento muda significativamente.

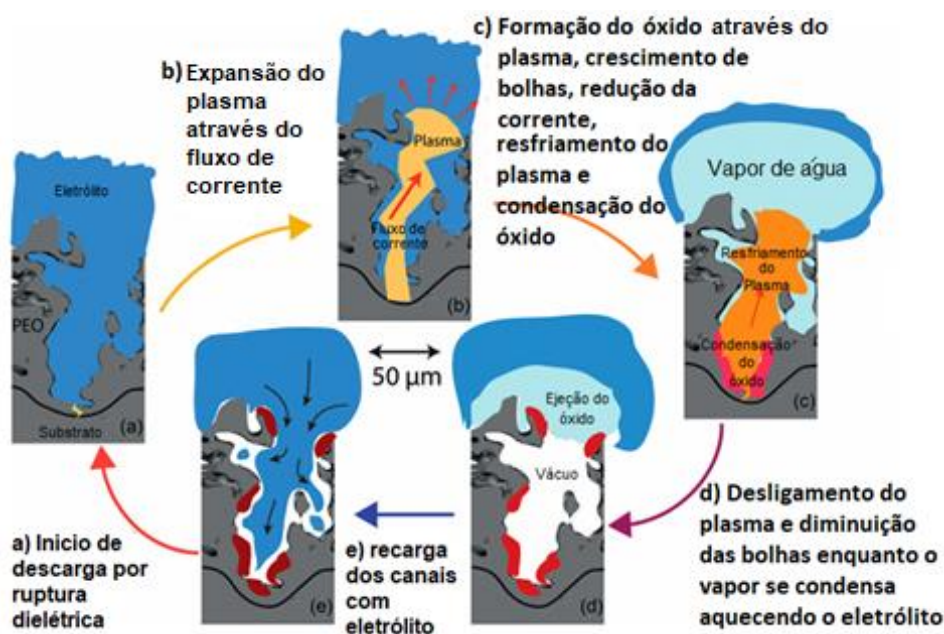
Para um sistema tipo (a) na região  $U_1$  para  $U_2$ , um aumento de tensão leva à oscilação de corrente acompanhada de luminescência. O aumento da corrente fica limitado por consequência das reações e formações de bolhas de gases na superfície do eletrodo <sup>12</sup>. Na interface do eletrodo com o eletrólito a densidade de corrente continua aumentando provocando uma ebulição localizada adjacente do eletrodo, com ocorrência de faiscamento (ignição do PEO). Progredindo na curva até o ponto  $U_2$  o eletrodo é envolvido por um envelopamento de vapor contínuo de baixa condutividade elétrica <sup>12</sup>. A tensão cai nessa região estreita, próximo do eletrodo e a intensidade do campo elétrico  $E$  nessa região atinge um valor de 106 e 108 V/m, valor suficiente para ionizar o envelope de vapor. Primeiro os fenômenos de ionização aparecem inicialmente como uma faísca rápida nas bolhas gasosas dispersas, posteriormente se transformam em um brilho uniforme distribuído por todo o envelopamento de plasma de vapor. Devido à estabilização hidrodinâmica do envelope de vapor na região  $U_2 - U_3$  a corrente cai. A partir do ponto  $U_3$  a descarga luminescente se transforma em um arco intenso acompanhado por uma emissão acústica característica de baixa frequência <sup>12</sup>.

Para um sistema tipo (b), o comportamento é mais complexo. Inicialmente, ocorre a formação do filme passivo, também conhecido como filme barreira. No ponto  $U_4$  se inicia o processo de dissolução que havia se formado anteriormente, esse ponto corresponde ao potencial de corrosão do material. Na região de repassivação  $U_4 - U_5$  uma camada de óxido poroso é formada responsável por parte da queda de tensão, no ponto  $U_5$  a intensidade do campo elétrico atinge um valor crítico, neste caso ocorre a ruptura dielétrica devido à ionização por impacto ou tunelamento <sup>12</sup>. A partir desse ponto pequenas faíscas, o termo bastante usado do inglês “*sparks*”, são observados alternando-se as posições rapidamente na superfície da camada de óxido. No ponto  $U_6$  começam a surgir os microarcos elétricos, ou seja, arcos de maior duração chamados de ionização por impacto ou ionização térmica <sup>12</sup>. Na região  $U_6 - U_7$  a ionização térmica é praticamente interrompida pelo acúmulo de carga negativa na maior parte da camada de óxido provocando curto-circuito e conseqüentemente um decaimento na descarga do substrato. Este efeito torna a potência e duração das descargas relativamente baixas conseqüentemente os arcos resultantes, as microdescargas. Por causa desse fenômeno, a camada de óxido se funde se ligando com os elementos contidos no eletrólito. A partir do ponto  $U_7$  os microarcos que

ocorrem por toda a camada penetram no substrato, e como o efeito da carga negativa não se torna mais possível, os arcos se transformam em arcos mais intensos podendo causar efeitos destrutivos como rachaduras na camada de óxido.

Clyne e Troughton <sup>17</sup> detalharam melhor a formação dos poros no processo de PEO conforme pode ser observado na Figura 4. Na seção a) Após o oxido barreira sofrer a dissolução, (formação de poros) ocorre a ruptura dielétrica e a ignição do PEO, ocorre a ionização dos gases presentes nos pequenos poros (pontos mais próximos do substrato), ou seja, menor resistência elétrica. Na seção b) o plasma se expande através do fluxo de corrente. Na seção c) ocorre vários fenômenos simultâneos como formação do óxido através do plasma, crescimento de bolhas, redução da corrente, resfriamento do plasma e condensação do óxido. Na seção d) ocorre o desligamento do plasma e as bolhas diminuem, o vapor se condensa aquecendo o eletrólito. E finalmente os canais ou poros são carregados com eletrólito novamente até que um novo ciclo se reiniciar.

Figura 4 – Esquema detalhado, que mostra as seções da formação de um poro durante o ciclo de um único evento de descarga em uma sequência do PEO.



Fonte: Adaptado de Clyne e Troughton <sup>17</sup>.

## 2.4. SEMICONDUTORES

Um semicondutor pode ser definido como um material que possui uma condutividade elétrica intermediária entre o condutor (como o cobre) e um isolante (como o vidro)<sup>22</sup>. Nos metais, as bandas de valência e condução praticamente se sobrepõem, permitindo a condução elétrica sem a necessidade de excitação adicional já nos isolantes, o band gap é muito grande, impedindo a excitação térmica dos elétrons<sup>69</sup>. Um semicondutor possui a banda de valência e de condução separadas por um intervalo de energia chamado band gap. Essa barreira exige uma quantidade de energia mínima para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução<sup>24; 70; 71</sup>. Os elétrons podem ser excitados através de perturbações (energia) externas, por exemplo, excitação térmica, excitação luminosa, entre outras. Essas fontes de energia podem promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, permitindo a condução elétrica<sup>24; 70; 71</sup>.

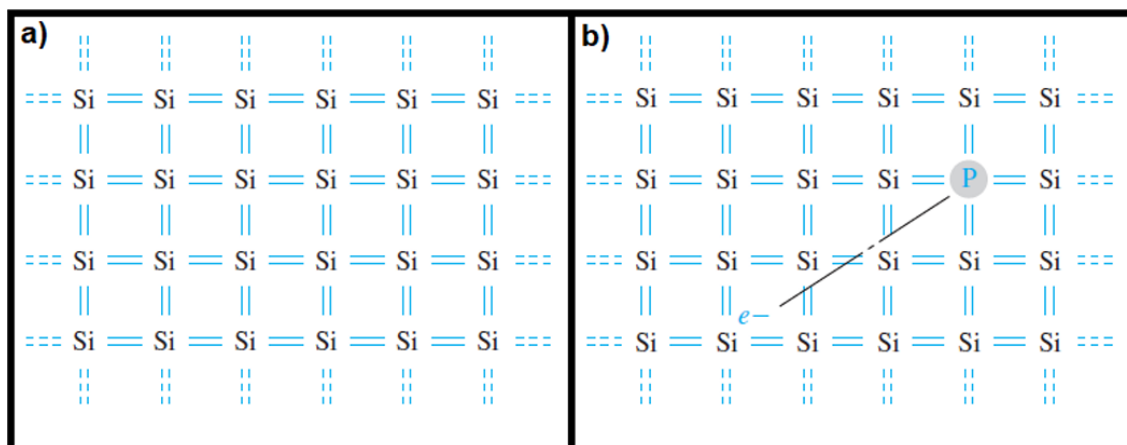
A dopagem anódica pode ser realizada com introdução de sais dopantes no eletrólito, os íons dopantes presentes no eletrólito podem migrar para o filme e serem incorporados à rede cristalina do óxido durante as reações de anodização<sup>21</sup>.

A combinação de diferentes semicondutores com propriedades distintas em um único material, tem sido um atrativo para pesquisa de novos materiais devido à possibilidade de melhorar o desempenho catalítico para uma determinada aplicação em relação as suas capacidades de maneira isolada<sup>22</sup>.

A heteroestrutura pode ser entendida como um sistema em que materiais com diferentes composições ou estruturas compartilham a mesma interface, também é chamada de heterojunção. Permitindo o controle de diversos parâmetros dos semicondutores, como por exemplo, band gap, mobilidade efetiva de portadores de massa e carga, índice de refração e outros. Resumidamente a heterojunção pode ser entendida como a interface entre quaisquer dois materiais no estado sólido, estruturas cristalinas e amorfas de semicondutores, condutores e isolantes<sup>22</sup>.

Os semicondutores podem ser intrínsecos e extrínsecos, os semicondutores intrínsecos são aqueles que possuem o mesmo número de elétrons e de buracos, o sistema encontra-se em equilíbrio, não havendo excesso ou falta de elétrons conforme pode ser observado na Figura 5 a). Isso faz com que o nível da energia de Fermi esteja bem no centro do band gap em temperatura de zero absoluto (zero kelvin)<sup>72</sup>.

Figura 5 - a) Representação esquemática de uma rede bidimensional de semiconductor intrínseco (silício) e b) Representação esquemática de uma rede bidimensional de um semiconductor extrínseco tipo “N” dopado com fósforo.



Fonte: Adaptado de Neamen <sup>24</sup>.

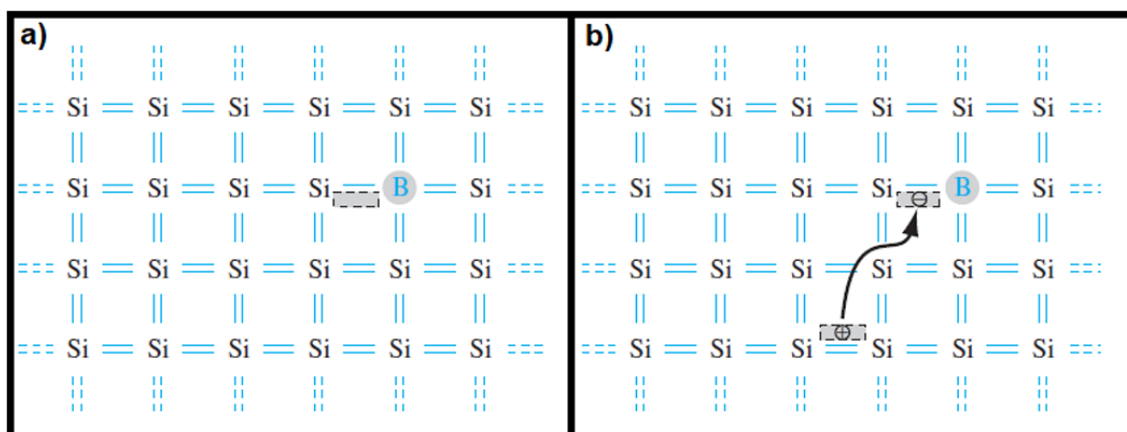
Já os semicondutores extrínsecos são aqueles que são adicionadas pequenas quantidades de um dopante específico, átomos ou impurezas <sup>24</sup>. Estes semicondutores podem ser de dois tipos: do tipo “P” e do tipo “N”. Com a dopagem substitucional de um átomo com valência de 5 elétrons, em semiconductor de rede de átomos com 4 elétrons através de ligação covalente, o **elétron** sobressalente é portador de carga **negativa** e ficará mais fracamente ligado ao átomo doador, migrando facilmente pela vizinhança conforme pode ser observado na ilustração da Figura 5 b) <sup>22; 24; 72</sup>.

A dopagem utilizando átomos com excesso de elétrons desloca o nível de energia de Fermi para mais próximo da banda de valência, diminuindo assim o “band gap” ou banda proibida. Essa modificação torna os elétrons mais suscetíveis a passar para a banda de condução, sendo denominado semiconductor do tipo “N” <sup>22; 24; 72</sup>.

Em dopagem com átomos de valência de 3 elétrons em semiconductor de rede de átomos com 4 elétrons, através de ligação covalente, a ausência de um elétron causa um defeito na rede, ou um **buraco**, sendo este um portador de carga **positiva**, conforme pode ser observado na Figura 6 a). Conforme os elétrons mudam para cada novo buraco criado, os defeitos se aproximam cada vez mais da camada de valência, aceitando seus elétrons e conseqüentemente, também deixam buracos nesta camada, conforme pode ser observado na Figura 6 b). Essa modificação no semiconductor desloca o nível de Fermi para mais próximo da banda de valência,

diminuindo assim o “band gap” ou banda proibida, facilitando a transferência de elétrons para a banda de condução. Este semiconductor é denominado tipo “P” <sup>22; 24; 72</sup>.

Figura 6 - a) Representação esquemática de uma rede bidimensional de um semiconductor extrínseco tipo “P” dopado com boro e b) a ionização pelo átomo de boro e a mudança de posição do elétron e consequentemente do buraco.



Fonte: Adaptado de Neamen <sup>24</sup>

## 2.5. FOTOCATALISE

A fotocatalise é um processo que acelera reações químicas por meio da ação de um catalisador ativado pela luz. Quando esse catalisador é um semiconductor sólido, como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o processo é denominado fotocatalise heterogênea. Nesse caso, o semiconductor atua na presença de radiação UV ou visível, enquanto os reagentes permanecem em fase líquida ou gasosa. O  $\text{TiO}_2$  destaca-se como um dos fotocatalisadores mais utilizados devido à sua elevada estabilidade química, baixo custo e forte atividade fotocatalítica <sup>22</sup>.

Ao ser irradiado com luz de energia igual ou superior à sua banda proibida ( $\sim 3,2$  eV na fase anatásio), elétrons do  $\text{TiO}_2$  são promovidos da banda de valência para a banda de condução, formando pares elétron-buraco ( $e^-/h^+$ ). Esses portadores de carga migram para a superfície do semiconductor, onde ocorrem reações de oxirredução. A eficiência do processo depende de fatores como a estrutura cristalina, presença de dopantes e a engenharia de heterojunções, que ajudam a minimizar a recombinação dos pares gerados <sup>22</sup>.

Na superfície do  $\text{TiO}_2$ , os elétrons reduzem moléculas de oxigênio adsorvidas, formando radicais superóxido ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), enquanto os buracos oxidam água ou íons

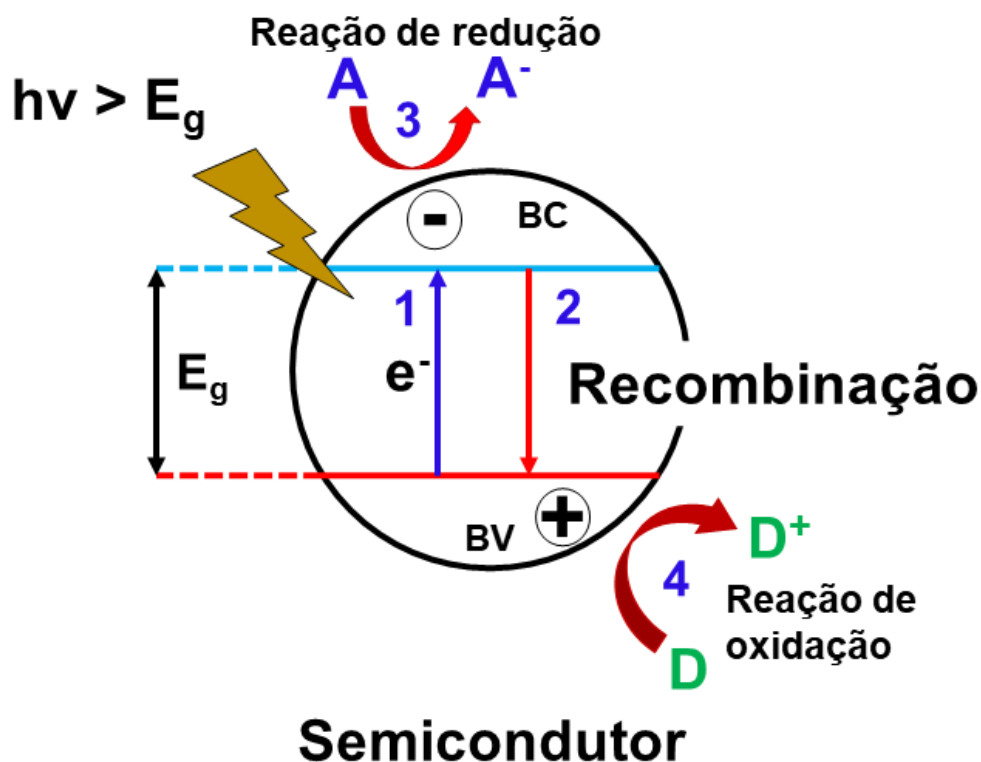
hidroxila, gerando radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Essas espécies reativas atacam compostos orgânicos e inorgânicos adsorvidos, promovendo a quebra de ligações químicas e resultando na mineralização ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) ou em transformações seletivas<sup>22</sup>.

A fotocatalise heterogênea combina diferentes materiais ou fases, conseqüentemente apresenta desempenho superior em relação a fotocatalise homogênea. Essa abordagem favorece a separação de cargas e amplia a absorção de luz visível, aumentando a eficiência do processo. Tais materiais têm sido aplicados em diversas áreas ambientais, como a fotodegradação de contaminantes orgânicos, remoção de metais pesados e eliminação de microrganismos patogênicos<sup>66</sup>.

A radiação UVA, cuja energia se aproxima do band gap do  $\text{TiO}_2$ , é especialmente eficaz na ativação do semicondutor para a degradação de corantes orgânicos. A absorção de fótons ( $h\nu$ ) promove a excitação eletrônica, iniciando uma cascata de reações redox que resultam na quebra das moléculas poluentes, conforme pode ser observado na Figura 7. Esse fenômeno altera a distribuição eletrônica do semicondutor, permitindo que o elétron promovido participe de reações de redução, enquanto o buraco gerado atua na oxidação. Um dos principais desafios da fotocatalise é evitar a recombinação desses pares, que compromete a eficiência do processo<sup>22; 65</sup>.

Figura 7 – Ilustração do processo de fotocatalise heterogênea: 1) excitação do elétron da BV para a BC; 2) recombinação do par elétron-buraco; 3) transferência do elétron da BC para uma molécula

aceptora (A) adsorvida na superfície do semiconductor; 4) transferência eletrônica de uma molécula doadora (D) para o buraco da BV.



Fonte: Adaptado de Bueno <sup>22</sup> et. al.

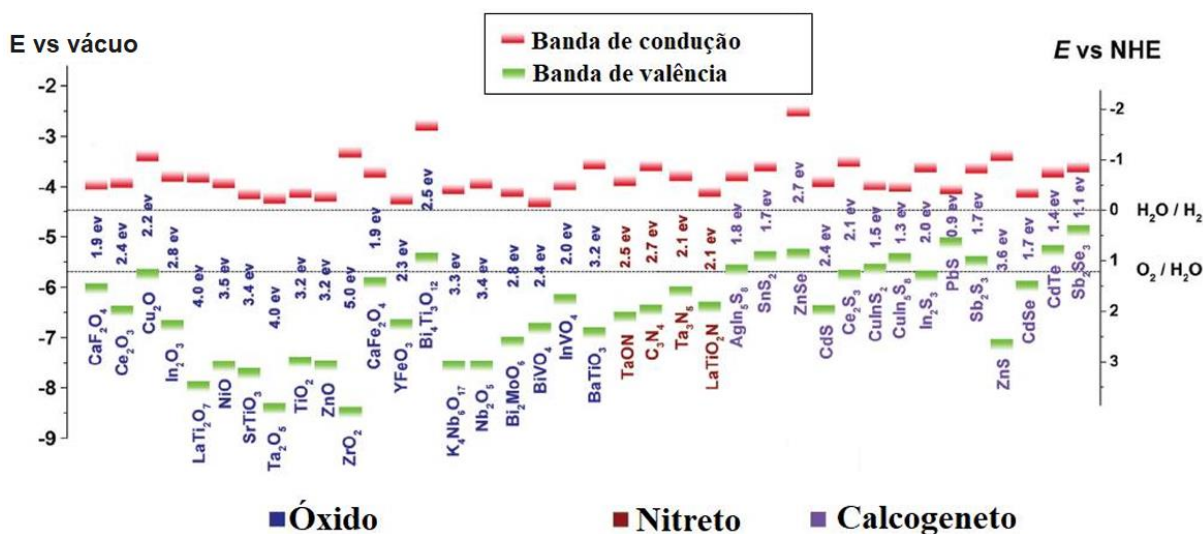
### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA ESPECÍFICA SOBRE A INCORPORAÇÃO DE ELEMENTOS NO TiO<sub>2</sub>.

Com o objetivo de fundamentar este estudo, esta seção revisa trabalhos que abordam técnicas de obtenção de óxidos e a incorporação de elementos em suas estruturas, destacando as diferentes abordagens metodológicas.

A incorporação de níquel em TiO<sub>2</sub> é tão explorada na literatura para fins fotocatalíticos. Talvez isso ocorra pelo fato de o band gap do níquel seja muito similar ao do TiO<sub>2</sub>. A similaridade fica mais clara quando observamos a Figura 8, que mostra uma gama de band gaps de alguns óxidos, nitretos e calcogenetos. É possível observar ainda que as bandas de condução e de valência do NiO possuem uma ligeira diferença em relação ao TiO<sub>2</sub>, enquanto a diferença de bandas do CuO e do TiO<sub>2</sub> é bastante superior. Além disso se compararmos a banda do TiO<sub>2</sub> com o C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, podemos notar que além da banda ser mais estreita, é mais deslocada para a banda de condução.

Podemos notar que o band gap do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (3,4 eV) é maior que o do  $\text{TiO}_2$ , cerca de 3,2 eV, no entanto é um pouco mais deslocado para a banda de condução. Em relação ao  $\text{CuO}_2\text{O}$ , podemos notar que além do band gap ser menor ele é um dos óxidos mais deslocados para o lado da banda de condução.

Figura 8 - Ilustração dos band gaps e posições da extremidade de banda em relação ao nível de vácuo e NHE para semicondutores selecionados. As linhas verdes horizontais delimitam a energia necessária para correr a redução e a oxidação da água.



Segundo Qian<sup>74</sup>, o processo de PEO contendo uma solução hidróxido de amônio, ácido oxálico, sulfato de cobre e água, pode ser considerado um processo complexo, pois envolve várias reações eletroquímicas. Dentre elas podemos destacar o processo de dissolução, a influência na formação da camada de óxido, além na influência nas propriedades anódicas. Durante a anodização, a superfície metálica passa por uma oxidação controlada, formando uma camada de óxido ou hidróxido na região. A presença de hidróxido de amônio e ácido oxálico ajuda a dissolver o óxido formado, resultando na formação de uma camada mais uniforme e fina. Além disso, o sulfato de cobre pode atuar na complexação, ajudando a estabilizar a solução e melhorando a qualidade da camada anódica. O ambiente complexo da solução pode melhorar significativamente as propriedades do metal, como a resistência à corrosão, dureza e resistência ao desgaste e com isso, atuando como uma barreira protetora, reduzindo a reatividade do metal em tratamento<sup>74; 75</sup>.

Arab <sup>76</sup> et al. produziram filmes porosos através do PEO utilizando solução ácida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e sal metálico NiSO<sub>4</sub>, em modo potenciostático em tensão DC 150 V. Foi constatado ainda que ao aumentar a concentração de NiSO<sub>4</sub> na solução ácida, a resposta fotoeletroquímica aumenta, porém, a partir de uma determinada concentração a resposta é inferior ao material não dopado. Esses dados foram confirmados através de ensaios eletroquímicos sob irradiação UV-vis. Além disso, foi constatado que a composição de fase do filme era uma mistura de anatásio e rutilo, e que essas fases variavam conforme a concentração de sal de Níquel (NiSO<sub>4</sub>) variava.

Portanto essas respostas chamam a atenção para a importância de investigar neste trabalho as composições de fase, fazer medidas de fotocorrente e voltametria cíclica sob irradiação UV, para obter as respostas sobre o nosso trabalho. Ainda sobre o Ni, Young Ku <sup>77</sup> et al. produziram um material fotocatalizador a base de Ni/TiO<sub>2</sub> para a fotorredução de CO<sub>2</sub>. A adição de NiO fez com que a borda de absorção do material mudasse para a região do visível e conseqüentemente houve a diminuição da energia de band gap. O rendimento do fotocatalizador compósito Ni/TiO<sub>2</sub> foi cerca de duas vezes maior quando comparados ao TiO<sub>2</sub> puro. Esse aumento fotocatalítico foi atribuído a grande área superficial e a melhora na separação de cargas da junção p-n.

A partir de uma heterojunção é possível a redução do band gap, separação de cargas e por conseqüência o aumento da atividade fotocatalítica, podemos notar essas melhorias no trabalho anterior e no trabalho que foi descrito a seguir.

A incorporação de Ni e Cu em semicondutores com atividade fotocatalítica melhorada podemos mencionar o trabalho de Castañeda <sup>78</sup> et al. estudaram compósitos de CuO/TiO<sub>2</sub>-F e NiO/TiO<sub>2</sub>-F obtidos pela técnica sol-gel, nos quais fizeram parte do ensaio de fotodegradação da cafeína excitada por radiação UV. A fluoreção alterou algumas características do material como a diminuição da área superficial e energia de band gap, além do aumento do tamanho do cristalito ao comparar os compósitos com o TiO<sub>2</sub> sem a modificação. Ainda existe a indicação que espécie de TiO<sub>2</sub>-F ou a heterojunção, possa favorecer o processo de separação de cargas. A ocorrência de maior separação de CuO em comparação com NiO pode acrescentar defeitos na rede de TiO<sub>2</sub>-F, aumentando a quantidade de defeitos e conseqüentemente a redução do band gap e conseqüentemente favorecendo o aumento da fotoatividade na degradação da cafeína.

Javanbakht <sup>79</sup> et al. onde estudaram o comportamento de um de uma rocha denominada zeólita, composta por um grupo de vários minerais, possuindo uma estrutura porosa. Foi preparado um nanocompósito a partir da deposição de TiO<sub>2</sub> na superfície da zeólita, pelo método sol – gel, que posteriormente foi modificado através de precipitação de nanopartículas de níquel. Foi realizado ensaio de fotodegradação de corante azul de metileno e a atividade fotocatalítica foi melhorada devido a incorporação de nanopartículas de níquel. Além disso ao comparar a oxidação por peróxido de hidrogênio a fotodegradação com semicondutores compósitos de TiO<sub>2</sub>, 0,5% de Ni e calcinação a 600 °C obteve-se um rendimento de 99,80%.

É possível observar na literatura, que mesmo um material obtido por técnica diferente deste trabalho, nota-se a melhora na atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> com a incorporação íons de Ni. Neste sentido, Gonella <sup>80</sup> et al. estudaram o comportamento de nanopartículas de dióxido de titânio fabricadas por hidrólise (solvotérmica) dopado com cobre, onde a capacidade máxima de dopagem alcançou os 3%. Análises por (refletância difusa) mostraram a ocorrência de deslocamentos nas bordas de absorção em maiores comprimentos de ondas. Análise de XPS comprovaram a predominância de cobre II. O cobre foi incorporado de maneira substitucional, com indicação de fase (anatásio) na matriz de TiO<sub>2</sub>. Constataram também que conforme a incorporação do cobre aumenta, ocorre também uma pequena redução no band gap. A presença de cobre na matriz de TiO<sub>2</sub> demonstra efetividade na fotocatalise, a dopagem proporciona a múltiplas atividades do semicondutor, seja na recuperação ambiental consumo do sulfeto (poluente produto de esgoto), como doador de sacrifício de elétrons, além da atividade simultânea, produção de H<sub>2</sub> a partir da água e redução de CO<sub>2</sub>.

O estudo em questão identificou a presença do cobre II de maneira substitucional, ocorrendo redução do band gap e conseqüentemente aumentando a atividade fotocatalítica para ser utilizado na degradação de poluentes, como por exemplo o sulfeto, abrindo a possibilidade da aplicação deste tipo de óxido como dopante do material para este trabalho.

No trabalho de James <sup>81</sup>, ele estudou o dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) como agente fotocatalítico para utilização na purificação de água, especificamente para remoção de poluente como o nitrato, nocivos para a saúde dos seres vivos e plantas. O trabalho visa a deposição de nanopartículas metálicas a fim de aumentar a capacidade de absorção e reduzir a capacidade de recombinação eletrôn-buraco. A deposição de

nanopartículas atua no escoamento de elétrons, separando-os dos buracos, provocando um deslocamento negativo do nível de Fermi e conseqüentemente aumentando a capacidade de redução do sistema. A adição de Cu, assim como a adição de Pt e Pd, apontados como materiais de alta afinidade eletrônica, melhorando as reações como a degradação do nitrato, isso ocorre devido ao aumento de separação de cargas, onde atraem elétrons da banda de condução do  $\text{TiO}_2$ , reduzindo a probabilidade de recombinação dos buracos gerados pela incidência de radiação e elétrons.

Ainda segundo James <sup>81</sup>, o mecanismo de fotodegradação do  $\text{TiO}_2$  com a deposição de cobre metálico é diferente do  $\text{TiO}_2$  com a deposição de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , pois um é considerado um semicondutor do tipo N e o outro do tipo P, respectivamente. Sendo a banda de condução da matriz de  $\text{TiO}_2$  menor que a de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , os elétrons se movem de  $\text{Cu}_2\text{O}$  para o  $\text{TiO}_2$ , enquanto que os buracos partem da banda de valência de  $\text{TiO}_2$  para  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Sawaf <sup>82</sup> et al. estudaram a síntese de um material nanocompósito de  $\text{TiO}_2$  de fase anatásio, codopado com molibdênio e nitrogênio, utilizando um método hidrotérmico simples de uma etapa, seguido por tratamento de calcinação. Tanto Mo quanto N foram incorporados na fase anatásio de  $\text{TiO}_2$ , sem segregação de fase  $\text{MoO}_x$ . O material codopado resultante apresentou uma arquitetura mesoporosa. Foi caracterizado por XPS, espectroscopia de fotoelétrons de raios X, que confirmou que Mo e N foram dissolvidos na rede de  $\text{TiO}_2$ , induzindo lacunas de oxigênio no material. Foi utilizado o corante laranja de metila para os experimentos em solução aquosa (50 mg/L), revelando uma degradação significativa de até 99,6% após 30 minutos de irradiação sob luz UV. O desempenho elevado do material é atribuído ao efeito sinérgico de diversos fatores, incluindo a co-dopagem com Mo e N.

Yuqi <sup>8</sup> et al. desenvolveram um material preparados pelo método sol-gel com a dopagem de terras raras na estrutura da fase cristalina do  $\text{TiO}_2$ .

O  $\text{TiO}_2$  em pó foi dopado com samário (Sm), ítrio (Y), lantânio (La) e cério (Ce) foram preparados pela técnica de sol-gel. O corante azul de metileno foi utilizado para avaliar o desempenho de fotodegradação. Foi caracterizado por DRX para confirmar que a dopagem com elementos de terras raras, pode inibir a transformação de  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio para rutilo a 800 °C. Foi utilizada a técnica de XPS para analisar o estado químico dos elementos no pó. Além disso foram utilizadas técnicas como microscópio eletrônico de varredura e microscópio eletrônico de transmissão para

revelar que a dopagem com terras raras, provoca a dispersão e o refinamento das partículas aglomeradas, aumenta a área de superfície específica e reduz a banda óptica.

A incorporação de Ce em filmes de  $\text{TiO}_2$  por meio da técnica de PEO é uma estratégia interessante para modificar as propriedades eletrônicas e fotocatalíticas desse material. Os íons de Ce podem ocupar diferentes posições na rede de  $\text{TiO}_2$  após uma possível dopagem pela técnica de PEO. Os íons Ce podem substituir os íons Ti na rede cristalina, ocupando posições intersticiais<sup>24; 83</sup>. Para os casos que as concentrações de Ce são mais elevadas, podem ocorrer a formação de fases secundárias, como chamados ceratos ou óxidos de cério, podendo estar dispersas na matriz de  $\text{TiO}_2$  ou até mesmo formar uma camada superficial. Além disso, parte dos íons Ce podem ser adsorvidos na superfície do  $\text{TiO}_2$ , formando centros ativos para reações catalíticas<sup>83; 84; 85</sup>.

O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor tipo n, são carregados negativamente, ou seja, possui elétrons livres, porém a possível presença de defeitos na rede cristalina, como vacâncias de oxigênio ou de titânio, pode criar níveis energéticos dentro do band gap, facilitando a incorporação de íons Ce<sup>84</sup>.

O Ce pode introduzir níveis de energia dentro da band gap, facilitando a absorção de luz visível. Os íons Ce podem atuar como centros de captura de elétrons ou buracos, retardando a recombinação de pares elétron-buraco e aumentando a eficiência da fotocatalise<sup>85</sup>.

Raj<sup>86</sup> et al. investigaram a codopagem do Fe e do Cu em  $\text{TiO}_2$  utilizando sinterização flash, que melhora a eficiência de fotodegradação do azul de metileno. As propriedades do material foram estudadas através de técnicas como XRD, TEM, SEM BET, XPS, FT-IR e espectroscopia UV-visível. A XRD confirmou a codopagem completa com sinterização flash, corroborada por TEM. A análise XPS revelou mais defeitos como  $\text{Ti}^{3+}$  e buracos de oxigênio no semicondutor produzido por sinterização flash em comparação com o semicondutor sinterizado convencionalmente. Experimentos de espectroscopia UV-Vis e fotodegradação de corantes demonstraram que a codopagem com Fe e Cu estreitou o band gap, aumentando a sensibilidade à luz visível e a taxa de captura de elétrons e buracos fotogerados para fotodegradar o corante azul de metileno, além disso, o semicondutor de  $\text{TiO}_2$  codopado e sinterizado mais rapidamente mostrou maior eficiência de degradação sob luz branca de LED.

Essa melhora é atribuída à redução significativa na lacuna de banda do material co-dopado devido à dopagem intensificada e à aplicação eficaz da sinterização flash.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1. OBJETIVO GERAL

Constituir um banco de dados técnico-científico voltado ao grupo de pesquisa e à comunidade acadêmica interessada, reunindo informações sistematizadas sobre a fabricação de novos materiais baseados na oxidação eletrolítica do titânio (PEO) e na incorporação de diferentes elementos na camada de óxido, seja de forma isolada ou combinada. O estudo contempla sete elementos incorporantes — cério (Ce), nióbio (Nb), níquel (Ni), cobre (Cu), molibdênio (Mo), tungstênio (W) e ferro (Fe) — selecionados por seu potencial de aprimorar a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  e ampliar sua aplicabilidade em processos de remediação ambiental.

### 4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a fabricação de filmes de óxidos anódicos por meio da técnica de anodização em alto campo (Plasma Electrolytic Oxidation – PEO) sobre substratos metálicos de titânio.
- Promover a incorporação de elementos nas camadas de óxido com diferentes sais metálicos, visando à modificação controlada das propriedades estruturais, eletrônicas e morfológicas do  $\text{TiO}_2$ .
- Caracterizar os materiais obtidos quanto à sua composição química, morfologia superficial e comportamento eletroquímico.
- Avaliar as propriedades fotocatalíticas dos filmes, inclusive com elementos incorporados, com foco na degradação do corante orgânico rodamina B sob exposição à radiação ultravioleta (UVA).
- Investigar a viabilidade prática dos materiais quanto à capacidade de reutilização, baixa exigência de manutenção e custo reduzido de síntese.
- Fornecer subsídios técnicos e científicos que contribuam para o desenvolvimento de novos semicondutores aplicáveis à fotocatalise ambiental.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

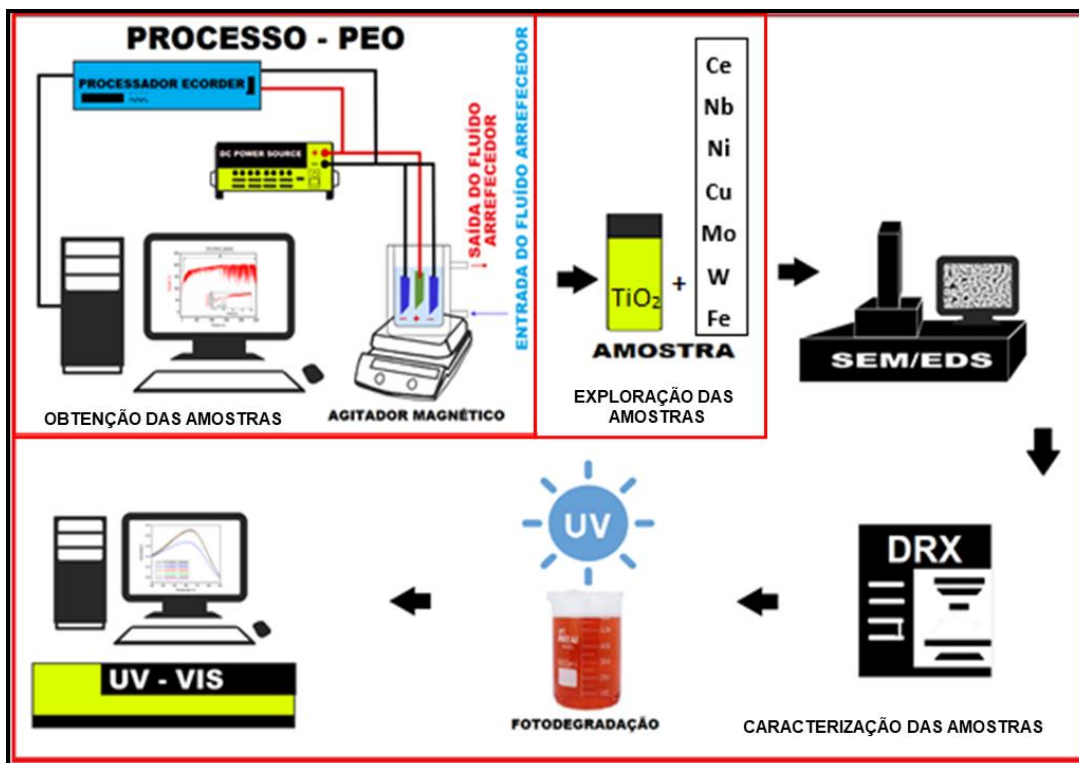
### 5.1. O PROCESSO DE MANEIRA GERAL

Uma ilustração geral descrevendo todas as etapas deste estudo, desde a preparação das amostras, exploração de condições de síntese e caracterizações físicas das amostras obtidas podem ser observadas na Figura 9. De acordo com a figura, é possível compreender de forma resumida todo o processo experimental. Inicialmente, a amostra é isolada com fita de teflon, de modo a evitar o contato do eletrólito em regiões indesejadas. Em seguida, ela é posicionada entre dois contraeletrodos de platina e submersa no eletrólito. A conexão elétrica é estabelecida ligando o cabo positivo da fonte à haste da amostra e o polo negativo aos contraeletrodos. A fonte de alimentação, por sua vez, é integrada a um processador recorder, que transmite os dados para um computador responsável por gerenciar e monitorar o processo em tempo real. O reator é acoplado a um sistema de banho termostaticado, que mantém a temperatura do eletrólito estável por meio de um líquido de arrefecimento. Após a anodização, as amostras são cuidadosamente lavadas com água desmineralizada e secas sob fluxo de gás nitrogênio.

Foram produzidas amostras em diferentes condições de eletrólito: básicos, neutros e ácidos, além da incorporação de diversos elementos, como Ce, Nb, Ni, Cu, Mo, W e Fe. Também foram realizadas combinações binárias, como Mo+W, Mo+Fe e W+Fe, para avaliar possíveis efeitos sinérgicos.

A caracterização dos filmes envolveu técnicas consolidadas em ciência dos materiais: microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise morfológica, espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para composição química, difração de raios X (DRX) para identificação de fases cristalinas, além de ensaios de fotocatalise, espectroscopia UV-visível e medidas de reflectância difusa para avaliação das propriedades ópticas.

Figura 9 - Ilustração geral do processo PEO, desde a obtenção da amostra, as etapas de caracterização, incluindo difração por raio X, análise morfológica por MEV e análise da composição química por EDS, além do teste da fotocatalise em rodamina B e a caracterização por UV-visível.

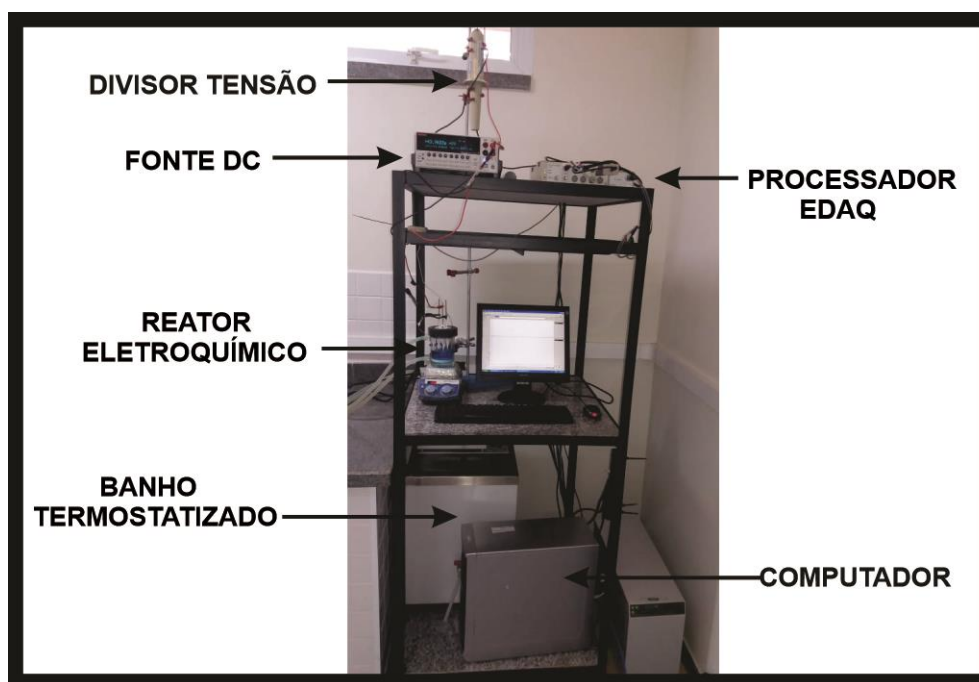


Fonte: o próprio autor

## 5.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO PROCESSO DE PEO

O processamento de PEO foi realizado a partir de um conjunto de equipamentos, hardwares e softwares, os quais serão mais detalhados abaixo. Estes equipamentos são necessários para produzir com eficiência a camada de óxido sobre o substrato de maneira controlada e precisa. Um layout esquemático e detalhado do aparato pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 – Ilustração do conjunto de equipamentos utilizado para síntese da camada de TiO<sub>2</sub>, nos quais serão detalhados e especificados abaixo no texto.



Fonte: o próprio autor

A fonte Keithley 2410 (1100V, 21W), com funções de fonte/medidor de tensão/corrente e ohmímetro, forneceu informações para o registro das curvas pelo software E-CORDER 410 no computador, de transiente entre cátodo e ânodo in-situ. O sistema inclui um banho termostatizado (Ethiktechnology) com controle de temperatura preciso entre  $-30,0^{\circ}\text{C}$  e  $100,0^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .

O sistema de PEO utilizou o divisor/processador de tensão EDAQ E-CORDER 410, um *data logger* para medição e monitoramento de sensores de tensão, pressão e temperatura. O processador de tensão do EDAQ E-CORDER 410 desempenha a função de converter sinais analógicos em dados digitais, permitindo sua análise e armazenamento. Ele é capaz de processar sinais de entrada, como a tensão proveniente de uma fonte DC ou a temperatura medida por um termopar, transformando-os em informações digitais que podem ser interpretadas e manipuladas pelo software de aquisição de dados.

Para funcionar adequadamente, é necessário o uso de um dispositivo acessório chamado “divisor de tensão”. Este hardware tem como objetivo reduzir o nível do sinal medido para evitar danos ao processador E-CORDER 410, cuja faixa operacional máxima é de  $\pm 10\text{V}$ . O divisor de tensão é constituído por resistores que dividem a tensão de entrada, determinando a tensão de saída com base em uma relação

matemática pré-definida. O processador registra também a temperatura do eletrólito, medida por um termopar encapsulado em tubo de vidro e posicionado a 1 cm da amostra.

Por fim, para compor o conjunto ideal para a síntese das amostras, foi utilizado um reator de vidro de parede dupla, que possibilita o sistema de arrefecimento por banho isolado da solução eletrolítica em contato com o ânodo e o cátodo. O reator também conta com um anel de teflon direcionador/estabilizador para a barra magnética, além de dois contraeletrodos de platina. A Figura 11 ilustra o reator e seus respectivos componentes.

O tratamento de superfície do titânio foi realizado com a imersão da amostra em 50 ml da solução eletrolítica (ácida, básica ou neutra), preparada conforme a seção 5.4.1. Antes de ligar o sistema de PEO, aguardou-se um tempo de aproximadamente 15 minutos, permitindo que a temperatura da solução se estabilizasse com a do banho termostaticado que circula na cavidade do reator. Em seguida, o reator foi fechado com a tampa, posicionando o ânodo de titânio no centro e dois contraeletrodos de platina paralelos ao ânodo, conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Esquema do detalhamento do reator de PEO e seus respectivos componentes.



Fonte: o próprio autor

### 5.3. PREPARO DO SUBSTRATO DE TITÂNIO PARA SÍNTESE DO SEMICONDUTOR ATRAVÉS DA TÉCNICA DE PEO.

Para a realização dos experimentos, utilizou-se titânio grau 2 como substrato, seguindo as especificações da norma ASTM F67. As amostras foram cortadas nas dimensões de 12 x 7 x 0,4 mm e submetidas a um processo de polimento mecânico com lixas de granulometrias progressivas: 180, 200, 400, 600, 800, 1000, 1500, 2500 e 3000. Cada etapa de polimento foi executada perpendicularmente à anterior, assegurando a remoção dos riscos deixados pelas lixas previamente utilizadas. Após o polimento em ambas as faces, as amostras foram desengraxadas em uma solução de detergente (comercial/ doméstico) aquecida a 60 °C por 30 minutos. Em seguida, foram enxaguadas com água deionizada, imersas em acetona por mais 30 minutos, novamente enxaguadas com água deionizada e, por fim, secas com fluxo de nitrogênio.

As amostras de titânio foram fixadas em garras metálicas para contato elétrico e isoladas com fita de teflon (veda rosca), delimitando a área de interação do substrato com o eletrólito em 1,5 cm<sup>2</sup>. Essa vedação é crucial para evitar contaminação por contato entre a garra e o eletrólito. Devido ao forte campo elétrico, aplicou-se também fita isolante de autofusão para garantir isolamento completo.

Os experimentos foram realizados no modo galvanostático, com densidade de corrente fixa e tensão variável. Para aplicar a corrente corretamente (10 mA), mediu-se a área exposta ao eletrólito, calculada pela equação 1:

$$J = \frac{I_A}{A} \quad (1)$$

A densidade de corrente  $J$  foi mantida constante em 10 mA/cm<sup>2</sup> em todos os experimentos. Para isso, a corrente foi calculada utilizando a equação apresentada anteriormente, onde  $I_A$  representa a corrente aplicada e  $A$  corresponde à área exposta ao eletrólito. As demais condições de síntese, como temperatura e composição do eletrólito, foram ajustadas de acordo com o elemento incorporante analisado, conforme descrito nos tópicos subsequentes.

#### 5.4. SEMICONDUTORES DE CONTROLE (BRANCO) DAS CONDIÇÕES COM ELEMENTOS INCORPORANTES.

Para cada estudo de elemento de incorporação no processo de tratamento de superfície do Ti foram preparadas amostras de Ti tratados por PEO em condições semelhantes, porém sem o elemento que se pretendeu incorporar. A estas amostras

contendo um revestimento de TiO<sub>2</sub> anódico sem os elementos, denominou-se “amostra-branco”, para o controle e efeito de comparação das propriedades de cada estudo realizado.

#### 5.4.1. CONDIÇÕES DO ELETRÓLITO E ELEMENTOS A SER INCORPORADO NA CAMADA DO ÓXIDO

Neste subtópico, e nos subsequentes dependentes, encontram-se descritos os procedimentos experimentais utilizados para desenvolver a pesquisa e os métodos de caracterização empregados para cada substrato de Ti anodizado. A Tabela 1 apresenta a organização geral das condições estudadas no preparo dos semicondutores de TiO<sub>2</sub> sobre os substratos de Ti. As condições descritas na Tabela 1 foram resultado apenas dos experimentos de tratamento de titânio sob o regime PEO obtidos de forma satisfatória e reproduzível. As condições não indicadas com “x”, ou não foram testadas, ou não obtiveram resultados satisfatórios reproduzíveis.

**Tabela 1** – Mapa descritivo dos elementos incorporantes estudados para cada tratamento de Ti realizado, indicando o eletrólito base utilizado e seu elemento incorporante.

Elementos incorporantes		Eletrólito base aquoso					
1	2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	Citrato de Sódio	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ânion do sal do Incorporante	Mistura de vários eletrólitos
Ce				X	X	X	
Nb		X					
Ni		X					
Cu							X
Mo		X					
W		X					
Fe		X					
W	Mo	X					
			X				

	Fe	X	
			X
Mo	Fe	X	
			X

Fonte: o próprio autor

#### 5.4.2. ELEMENTO INCORPORANTE CÉRIO

Os experimentos deste item tiveram a mesma concentração do sal de sulfato de cério amoniacal dihidratado P.A.  $(\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  da marca ACS científica P. M. 632,55 g/mol, todavia para fins de comparação tiveram os eletrólitos variados entre solução aquosa do sal, solução ácida e solução neutra. Dentre as soluções ácidas tiveram variação entre solução aquosa do sal (pH ácido) e solução ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) P.A. marca Labsynth P.M. 98,08 g/mol. Além disso, ainda foi utilizada a solução de citrato de sódio (pH neutro) ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) P.A. marca Labsynth P. M. 258.031 g/mol. A Tabela 2 apresenta as condições experimentais para as amostras preparadas com o elemento incorporante Ce a partir do.

**Tabela 2** – Tabela das condições experimentais das amostras de  $\text{TiO}_2$  para incorporação com Ce a partir do sal  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , em eletrólitos ácidos e neutros (solução aquosa do sal).

<b>Eletrólito:</b>	<b>Ácido</b>	<b>Ácido</b>	<b>Neutro</b>
<b>Densidade de corrente:</b>	10 mA/cm <sup>2</sup>	10 mA/cm <sup>2</sup>	10 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Complância:</b>	0.9 kV	0.9 kV	0.9 kV
<b>Tempo:</b>	*2700s	*2700s	*2700s
<b>Temperatura do eletrólito:</b>	25 °C	25 °C	25 °C
<b>Concentração (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>):</b>	0,2 mol/L	-----	-----
<b>Concentração (<math>\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7</math>):</b>	-----	-----	0,2 mol/L
<b>Concentração (<math>\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>):</b>	0,25 mol/L	0,25 mol/L	0,25 mol/L
<b>Condutividade (25°C):</b>	27,9 mS/cm	27,2 mS/cm	18,9 mS/cm
<b>pH (25°):</b>	1,40	2,25	5,94

\*O tempo de tratamento anódico nessas condições foi maior que os demais elementos incorporantes.

Fonte: o próprio autor

#### 5.4.3. ELEMENTO INCORPORANTE NIÓBIO

A Tabela 3 apresenta as condições dos experimentos contendo oxalato de nióbio amoniacal ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  conforme a Tabela 3, O sal

de Nióbio foi cedido gratuitamente pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

Tabela 3 - Tabela das condições experimentais das amostras de TiO<sub>2</sub> incorporadas com NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).3H<sub>2</sub>O, em eletrólito ácido.

<b>Eletrólito:</b>	<b>Ácido</b>
<b>Densidade de corrente:</b>	10 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Complância:</b>	0.9 kV
<b>Tempo:</b>	1200s
<b>Temperatura do eletrólito:</b>	25 °C
<b>Concentração (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):</b>	0,1 mol/L
<b>Concentração (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).3H<sub>2</sub>O):</b>	0,05 mol/L
<b>Condutividade (25°C):</b>	21,3 mS/cm
<b>pH (25°C):</b>	1,16

Fonte: o próprio autor

#### 5.4.4. ELEMENTO INCORPORANTE NÍQUEL

Nesta seção estão descritas as condições dos experimentos contendo sulfato de níquel (NiSO<sub>4</sub>), conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Tabela das condições experimentais das amostras de TiO<sub>2</sub> incorporadas com NiSO<sub>4</sub> em eletrólito ácido.

<b>Eletrólito:</b>	<b>Ácido</b>
<b>Densidade de corrente:</b>	10 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Complância:</b>	0.9 kV
<b>Tempo:</b>	1200s
<b>Temperatura do eletrólito:</b>	25 °C
<b>Concentração (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):</b>	0,1 mol/L
<b>Concentração (NiSO<sub>4</sub>):</b>	0,25 mol/L
<b>Condutividade (25°C):</b>	14,1 mS/cm
<b>pH (25°C):</b>	1,59

Fonte: o próprio autor

#### 5.4.5. ELEMENTO INCORPORANTE COBRE

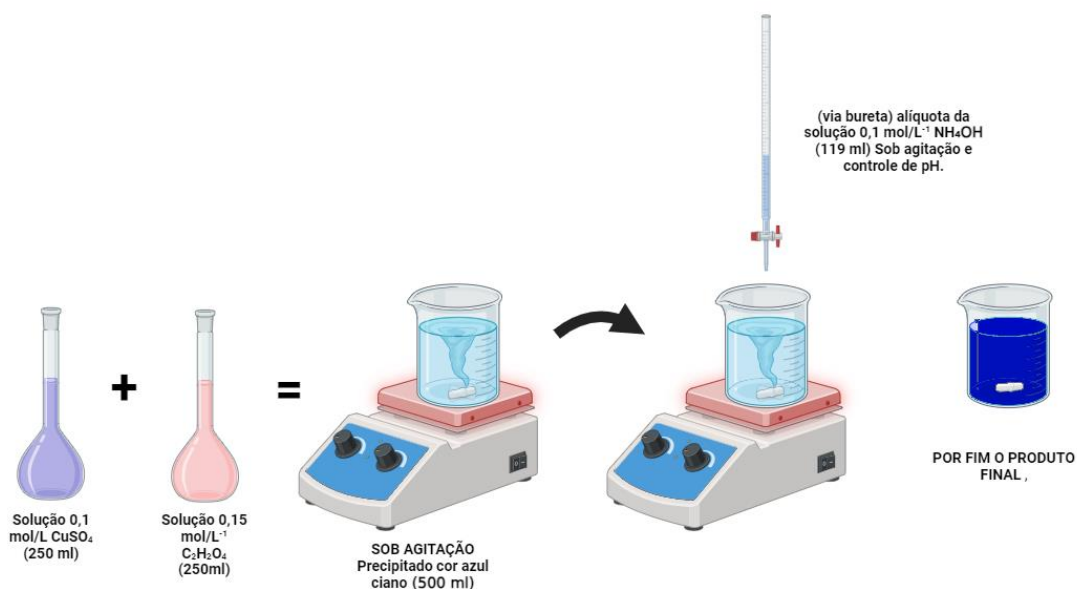
Nesta seção estão descritas as condições dos experimentos contendo sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>). Para ser possível a obtenção de um semicondutor de TiO<sub>2</sub> contendo cobre foi preciso realizar uma rota de preparo conforme Figura 12. Importante ressaltar que a incorporação do Cu só foi possível ao utilizar uma solução contendo hidróxido de amônio, realizando um ajuste na solução final para pH

predominantemente básico, característico de eletrólitos a base de amônia e numa condição que favorecesse a solubilidade do cobre.

Em ambiente com exaustão forçada, foram preparadas as seguintes soluções individualizadas nos respectivos balões volumétricos; solução (250 ml) de 0,1 mol/L de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) e solução (250 ml) de 0,15 mol/L de ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ). Na sequência, ambas foram misturadas em um béquer formando um precipitado de cor azul ciano. Durante o processo, foi controlado o pH, à medida que alíquotas de uma solução de 1 mol/L de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) eram adicionadas através do uso de uma bureta, até que a solução atingisse a cor próximo do violeta e o pH próximo de 10.

Após o preparo do eletrólito base contendo o elemento Cu, foi realizado um processo anodização por PEO em uma amostra, para testar a estabilidade do processo durante a ruptura dielétrica com a ignição do PEO (produção de Sparks) e subsequente formação do óxido anódico revestindo a amostra de Ti.

Figura 12 – Ilustração da primeira síntese do eletrólito com mistura de soluções  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



Fonte: o próprio autor

Após os testes de anodização foram calculadas e determinadas as concentrações finais de cada reagente utilizado no eletrólito, de maneira que fosse

possível fazer os demais experimentos com frações menores de volumes de solução. As concentrações finais padronizadas estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Tabela das condições experimentais das amostras de TiO<sub>2</sub> incorporadas com CuSO<sub>4</sub> em eletrólito com uma mistura de reagentes.

<b>Eletrólito:</b>	<b>Básico</b>
<b>Densidade de corrente:</b>	10 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Complância:</b>	0.9 kV
<b>Tempo:</b>	1200s
<b>Temperatura do eletrólito:</b>	25 °C
<b>Concentração (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).3H<sub>2</sub>O):</b>	0,36 mol/L
<b>Concentração (NH<sub>4</sub>OH):</b>	0,23 mol/L
<b>* Concentração (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):</b>	0,05 mol/L
<b>Concentração (CuSO<sub>4</sub>):</b>	0,03 mol/L
<b>Condutividade (25°C):</b>	17,1 mS/cm
<b>pH (25°C):</b>	9,15

\* concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> no volume total de solução (50 ml), necessário para ignição do PEO, mantendo o valor de pH básico, para manter o Cu na forma de sal aniônico complexado.

Fonte: o próprio autor

#### 5.4.6. ELEMENTO INCORPORANTE MOLIBDÊNIO

Os experimentos descritos a partir deste ponto tiveram a mesma concentração do sal, todavia para fins de comparação tiveram os eletrólitos variados entre ácido e básico. Os reagentes utilizados para compor as soluções foram ácido fosfórico-orto P.A. 85% (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) P.M. 98,0 g/mol marca ACS científica e hidróxido de amônio P.A. (NH<sub>4</sub>OH) P.M. 35,05 g/mol, respectivamente.

A Tabela 6 apresenta as condições experimentais contendo molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub> O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O), realizadas em eletrólito ácido e básico, conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 -Tabela das condições experimentais das amostras de TiO<sub>2</sub> incorporadas com (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub> O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O em eletrólito ácido e básico. Para o eletrólito básico foi necessário acrescentar uma pequena quantidade de H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> para dar ignição do PEO.

<b>Eletrólito:</b>	<b>Ácido</b>	<b>Básico</b>
<b>Densidade de corrente:</b>	10 mA/cm <sup>2</sup>	10 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Complância:</b>	0.9 kV	0.9 kV
<b>Tempo:</b>	1200s	1200s
<b>Temperatura do eletrólito:</b>	25 °C	25 °C
<b>Concentração (NH<sub>4</sub>OH):</b>	----	0,23 mol/L
<b>Concentração (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):</b>	0,1 mol/L	* 0,05 mol/L

<b>Concentração do sal:</b>	0,005 mol/L	0,005 mol/L
<b>Condutividade (25°C):</b>	14,6 mS/cm	27,2 mS/cm
<b>pH (25°C):</b>	1,52	9,7

\* concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> no volume total de solução (50 ml), necessário para ignição do PEO, mantendo o valor de pH básico.

Fonte: o próprio autor

#### 5.4.7. ELEMENTO INCORPORANTE TUNGSTÊNIO

A Tabela 7 apresenta as condições dos experimentos contendo metatungstato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>), realizados em eletrólito ácido e básico, conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7- Tabela das condições experimentais das amostras de TiO<sub>2</sub> incorporadas com (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> em eletrólito ácido e básico. Para o eletrólito básico foi necessário acrescentar uma pequena quantidade de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para dar ignição do PEO.

<b>Eletrólito:</b>	<b>Ácido</b>	<b>Básico</b>
<b>Densidade de corrente:</b>	10 mA/cm <sup>2</sup>	10 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Complância:</b>	0.9 kV	0.9 kV
<b>Tempo:</b>	1200s	1200s
<b>Temperatura do eletrólito:</b>	25 °C	25 °C
<b>Concentração (NH<sub>4</sub>OH):</b>	-----	0,23 mol/L
<b>Concentração (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):</b>	0,1 mol/L	* 0,05 mol/L
<b>Concentração (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>):</b>	0,0025 mol/L	0,0025 mol/L
<b>Condutividade (25°C):</b>	14,75 mS/cm	27,2 mS/cm
<b>pH (25°C):</b>	1,68	9,52

\* Concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> no volume total de solução (50 ml), necessário para ignição do PEO, mantendo o valor de pH básico.

Fonte: o próprio autor

#### 5.4.8. ELEMENTOS INCORPORANTES TUNGSTÊNIO E MOLIBDÊNIO

A Tabela 8 apresenta as condições dos experimentos contendo mistura de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) e metatungstato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>).

Tabela 8 - Tabela das condições experimentais das amostras de TiO<sub>2</sub> incorporadas com mistura de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) e metatungstato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> em eletrólito ácido e básico. Para o eletrólito básico foi necessário acrescentar uma pequena quantidade de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para dar ignição do PEO.

<b>Eletrólito:</b>	<b>Ácido</b>	<b>Básico</b>
<b>Densidade de corrente:</b>	10 mA/cm <sup>2</sup>	10 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Complância:</b>	0.9 kV	0.9 kV

<b>Tempo:</b>	1200s	1200s
<b>Temperatura do eletrólito:</b>	25 °C	25 °C
<b>Concentração (NH<sub>4</sub>OH):</b>	-----	0,23 mol/L
<b>Concentração (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):</b>	0,1 mol/L	* 0,05 mol/L
<b>Concentração ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O):</b>	0,005 mol/L	0,005 mol/L
<b>Concentração (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>):</b>	0,0025 mol/L	0,0025 mol/L
<b>Condutividade (25°C):</b>	15,19 mS/cm	16,5 mS/cm
<b>pH (25°C):</b>	1,52	9,52

\* Concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> no volume total de solução (50 ml), necessário para ignição do PEO, mantendo o valor de pH básico.

Fonte: o próprio autor

#### 5.4.9. ELEMENTO INCORPORANTE FERRO

A Tabela 9 apresenta as condições dos experimentos contendo sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>), realizados em eletrólito ácido e básico, conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Tabela das condições experimentais das amostras de TiO<sub>2</sub> incorporadas com (FeSO<sub>4</sub>) em eletrólito ácido e básico. Para o eletrólito básico foi necessário acrescentar uma pequena quantidade de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para dar ignição do PEO.

<b>Eletrólito:</b>	<b>Ácido</b>	<b>Básico</b>
<b>Densidade de corrente:</b>	10 mA/cm <sup>2</sup>	10 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Complância:</b>	0.9 kV	0.9 kV
<b>Tempo:</b>	1200s	1200s
<b>Temperatura do eletrólito:</b>	25 °C	25 °C
<b>Concentração (NH<sub>4</sub>OH):</b>	-----	0,23 mol/L
<b>Concentração (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):</b>	0,1 mol/L	* 0,05 mol/L
<b>Concentração (FeSO<sub>4</sub>):</b>	0,001 mol/L	0,001 mol/L
<b>Condutividade (25°C):</b>	14,21 mS/cm	11,1 mS/cm
<b>pH (25°C):</b>	1,36	9,97

\* concentração de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> no volume total de solução (50 ml), necessário para ignição do PEO, mantendo o valor de pH básico.

Fonte: o próprio autor

#### 5.4.10. ELEMENTOS INCORPORANTES TUNGSTÊNIO E FERRO

A Tabela 10 apresenta as condições dos experimentos contendo mistura de metatungstato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>).

Tabela 10 - Tabela das condições experimentais das amostras de TiO<sub>2</sub> incorporadas com mistura de metatungstato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) e sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>) em eletrólito ácido e básico. Para

o eletrólito básico foi necessário acrescentar uma pequena quantidade de  $H_3PO_4$  para dar ignição do PEO.

<b>Eletrólito:</b>	<b>Ácido</b>	<b>Básico</b>
<b>Densidade de corrente:</b>	10 mA/cm <sup>2</sup>	10 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Complância:</b>	0.9 kV	0.9 kV
<b>Tempo:</b>	1200s	1200s
<b>Temperatura do eletrólito:</b>	25 °C	25 °C
<b>Concentração (NH<sub>4</sub>OH):</b>	-----	0,23 mol/L
<b>Concentração (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):</b>	0,1 mol/L	* 0,05 mol/L
<b>Concentração sal1 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>):</b>	0,0025 mol/L	0,0025 mol/L
<b>Concentração sal2 (FeSO<sub>4</sub>):</b>	0,001 mol/L	0,001 mol/L
<b>Condutividade (25°C):</b>	14,3 mS/cm	12,41 mS/cm
<b>pH (25°C):</b>	1,62	10,17

\* concentração de  $H_3PO_4$  no volume total de solução (50 ml), necessário para ignição do PEO, mantendo o valor de pH básico.

Fonte: o próprio autor

#### 5.4.11. ELEMENTOS INCORPORANTES MOLIBDÊNIO E FERRO

A Tabela 11 apresenta as condições dos experimentos contendo mistura de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) e sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>), conforme pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11 - Tabela das condições experimentais das amostras de TiO<sub>2</sub> com mistura de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) e sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>) em eletrólito ácido e básico. Para o eletrólito básico foi necessário acrescentar uma pequena quantidade de  $H_3PO_4$  para dar ignição do PEO.

<b>Eletrólito:</b>	<b>Ácido</b>	<b>Básico</b>
<b>Densidade de corrente:</b>	10 mA/cm <sup>2</sup>	10 mA/cm <sup>2</sup>
<b>Complância:</b>	0.9 kV	0.9 kV
<b>Tempo:</b>	1200s	1200s
<b>Temperatura do eletrólito:</b>	25 °C	25 °C
<b>Concentração (NH<sub>4</sub>OH):</b>	-----	0,23 mol/L
<b>Concentração (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):</b>	0,1 mol/L	* 0,05 mol/L
<b>Concentração ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O):</b>	0,005 mol/L	0,005 mol/L
<b>Concentração (FeSO<sub>4</sub>):</b>	0,001 mol/L	0,001 mol/L
<b>Condutividade (25°C):</b>	14,39 mS/cm	12,4 mS/cm
<b>pH (25°C):</b>	1,49	10,17

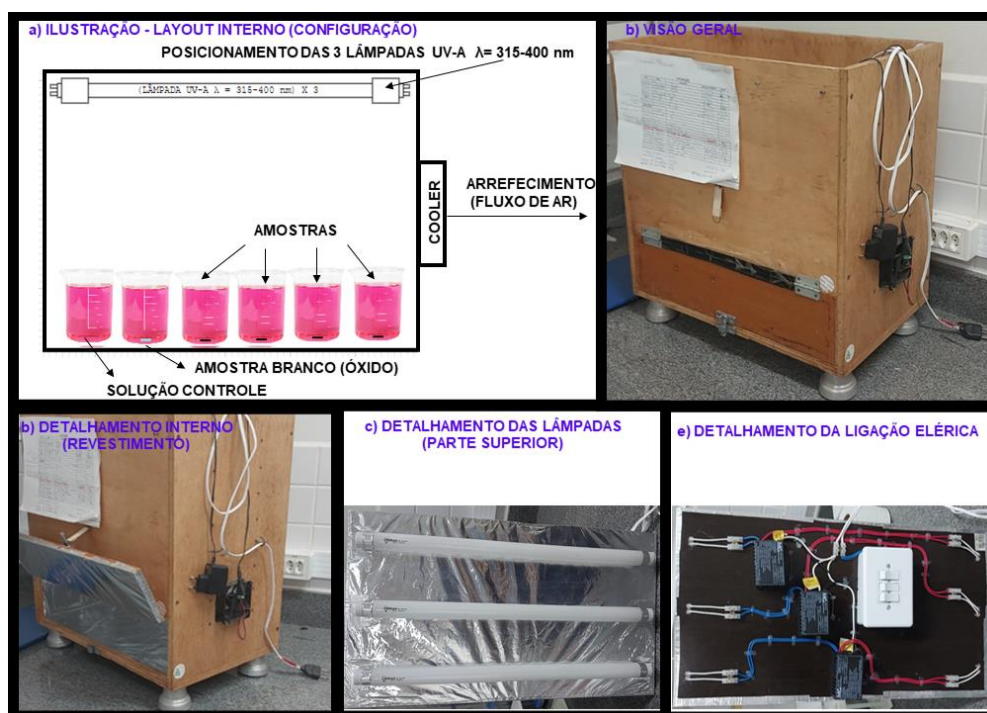
\* Concentração de  $H_3PO_4$  no volume total de solução (50 ml), necessário para ignição do PEO, mantendo o valor de pH básico.

Fonte: o próprio autor

#### 5.5. EXPERIMENTOS DE FOTOCATALISE.

Os experimentos de fotocatalise foram realizados a partir da imersão das amostras de Ti anodizadas individualmente em béqueres de 20 mL preenchidas com 10 mL de solução de rodamina B (RhB) na concentração de 2,5 mg/L. O reator é um equipamento com ventilação forçada e lâmpadas UV (três lâmpadas germicidas UVA-15W) conforme pode ser visualizado na Figura 13.

Figura 13 – a) Ilustração do reator de fotodegradação (câmara de madeira) utilizada para os experimentos de fotodegradação, b) visão geral do reator, c) detalhamento interno do revestimento de papel alumínio, d) detalhamento das lâmpadas de UV-A ( $\lambda = 315-400$  nm) e e) detalhamento da ligação elétrica.



Fonte: o próprio autor

Os béqueres contendo a solução e o semicondutor foram colocados na parte central da câmara de UV-A, local onde há maior incidência de radiação. Antes do início do experimento as amostras mergulhadas na solução de rodamina foram mantidas no escuro por 1 hora para eliminar possíveis interferências de adsorção do corante na superfície da amostra ou na parede dos béqueres. O início do processo de fotodegradação é contabilizado após esse descanso das amostras no escuro. Em seguida, as lâmpadas de UV-A foram acionadas permanecendo ligadas por três horas, incidindo a radiação sobre os béqueres contendo as soluções de corantes com as amostras de semicondutores submergidas.

Em cada experimento de fotodegradação realizado foram inseridos um béquer de controle contendo apenas o metal mergulhado em solução de rodamina e um béquer contendo a “amostra-branca” (Ti anodizado sem elemento incorporante).

As caracterizações da fotocatalise foram realizadas através de um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo UV3600.

As taxas de fotodegradações %*F* foram determinadas a partir da aferição da absorbância no início do processo ao acionar as lâmpadas (*Ab<sub>i</sub>*) e absorção ao final de 3 horas, *Ab<sub>f</sub>*) de acordo com a equação 2:

$$\%F = \left( \frac{Ab_i - Ab_f}{Ab_i} \right) \times 100\% \quad (2)$$

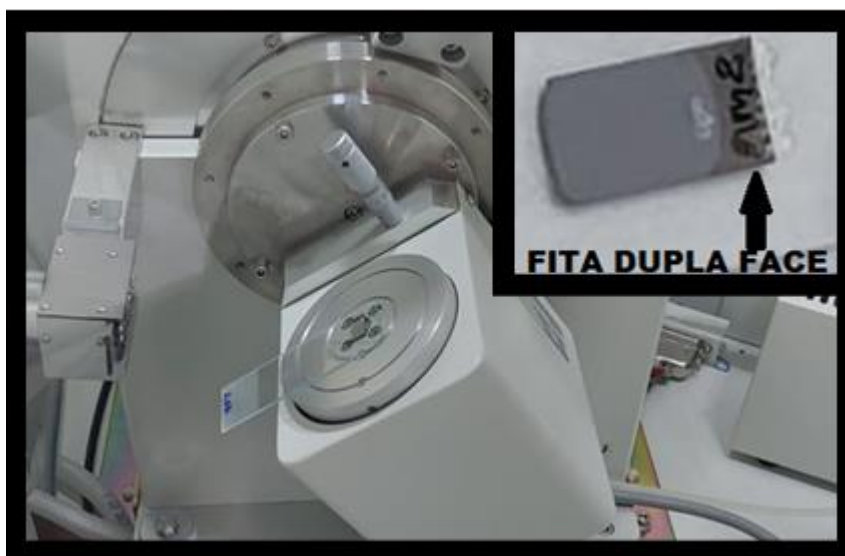
A caracterização das medidas de fotodegradação, tanto para as soluções das amostras após o escuro (T0) quanto para as soluções das amostras após a incidência de luz UVA (T1), foi realizada por meio de análise espectrofotométrica em modo estático. Para cada leitura, retirou-se uma alíquota de 3 mL da solução reacional, a qual foi submetida à leitura no espectrofotômetro. Após a medição, a amostra foi cuidadosamente devolvida ao béquer correspondente, preservando a integridade do sistema e permitindo a continuidade dos testes com o mesmo volume e concentração.

## 5.6. CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DAS FASES CRISTALINAS POR DRX

A caracterização das fases cristalinas foi realizada por meio da difração de raio-X, através do difratômetro LabX XRD – 6100, da marca Shimadzu.

A amostra foi fixada em uma lâmina de vidro (para ser possível prender no porta amostras) com um pedaço de fita dupla face de 2 mm x 5 mm, de maneira que a fita ficasse na parte excedente do substrato e não ficasse em contato com a amostra conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Imagem ilustrativa da amostra fixada no dispositivo de filme no difratômetro de raio X. Detalhamento no canto superior da amostra presa na placa de vidro através de fita dupla face fina.



Fonte: o próprio autor

As condições de varredura do feixe no difratômetro de raio x estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12 – Tabela das condições de varredura do feixe, para as caracterizações das amostras.

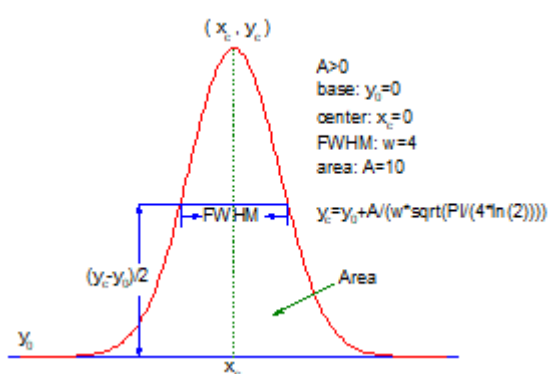
Modo	Bragg-Brentano	
Modo de varredura	tempo fixo	
Eixo	2 theta	
Faixa de varredura	20 – 80	graus
Tempo/passo	1,2	s
Passo	0,02	graus
Tensão	40	kV
Corrente	30	mA
Fenda divergente	0,5	grau
Fenda dispersiva	1,0	grau
Fenda de recepção	0,3	grau

Fonte: o próprio autor

### 5.6.1. ESTIMATIVA DO TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO:

Antes de iniciar o cálculo é preciso determinar a largura de meia altura do pico, denominada como “FWHM” do inglês (*Full Width at Half Maximum*), tanto para o pico do padrão de silício quanto para os picos a serem analisados (amostras), simplesmente denominada neste trabalho como  $W$ , conforme pode ser observado na Figura 15.

Figura 15 - Ilustração da largura à meia altura (FWHM) utilizada nos cálculos de tamanho de cristalito.



Fonte: o próprio autor

Depois é preciso transformar os valores do FWHM e os valores em graus para radianos e conseqüentemente o valor de  $2\theta$  deve ser convertido para  $1\theta$ . Além disso é necessário realizar a correção instrumental<sup>87; 88</sup> a partir do “ $\beta$ ” conforme a (equação 3) para que finalmente o de “ $\beta$ ” seja determinado e possibilitar o cálculo do tamanho de cristalito. Sendo  $\beta_{obs}$  = Valor obtido do FWHM da amostra e  $\beta_{inst}$  = Valor obtido do FWHM do padrão de Si, do ângulo mais próximo ao analisado.

$$\beta = \sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (3)$$

Para o cálculo do tamanho médio do cristalito, foi utilizada a (equação 4) de Scherer:

$$Dm = \frac{k \cdot \lambda}{(\beta = \sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{inst}^2}) \cdot \cos\theta} \quad (4)$$

Onde:

$D_m$ : é o tamanho médio dos domínios ordenados (cristalinos), podendo ser menores ou iguais ao tamanho das partículas;

k: fator de forma sem dimensão com um valor próximo da unidade (k:0,9 partículas esféricas);

$\lambda$ : comprimento de onda da radiação utilizada (raios X), por exemplo Cu- $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ).

### 5.6.2. ANÁLISE DAS PROPORÇÕES DE FASES ANATÁSIO – RUTILO, ATRAVÉS DOS PICOS DE DIFRATOGRAMAS.

A análise da fração de fases cristalinas em filmes de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) obtidos por Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) foi realizada por meio da técnica de difração de raios X (XRD), escolhendo os picos de anatásio e rutilo de maior intensidade, respectivamente. Em algumas amostras não foi possível a obtenção deste cálculo, provavelmente devido à baixa cristalinidade e/ou a fina espessura do filme. Essa técnica permite identificar e quantificar as fases presentes a partir da intensidade relativa dos picos característicos de cada estrutura cristalina. No caso do  $\text{TiO}_2$ , as fases mais relevantes são anatásio e rutilo, que apresentam propriedades distintas e desempenham papel fundamental na atividade fotocatalítica do material.

A quantificação da fração de fases é tradicionalmente realizada pela comparação das intensidades dos picos de difração mais representativos de cada fase. Para o anatásio, o pico mais intenso ocorre geralmente, em  $2\theta \approx 25,3^\circ$  (plano 101), enquanto para o rutilo o pico característico ocorre em  $2\theta \approx 27,4^\circ$  (plano 110). A razão entre essas intensidades é utilizada para estimar a proporção relativa das fases presentes no filme.

O método clássico de Spurr & Myers <sup>89</sup> (1957) é amplamente empregado para essa finalidade, relacionando a fração de rutilo ( $X_R$ ) com as intensidades dos picos de anatásio ( $I_A$ ) e rutilo ( $I_R$ ) segundo a equação 5:

$$X_R = \frac{1}{1 + 0,8 \cdot \frac{I_A}{I_R}} \quad (5)$$

Onde:

$I_A$  = intensidade do pico de anatásio (101),

$I_R$  = intensidade do pico de rutilo (110).

A fração de anatásio ( $X_A$ ) é obtida por complementaridade, conforme a equação 6:

$$X_A = 1 - X_R \quad (6)$$

Esse cálculo permite uma estimativa confiável da proporção entre as fases, permitindo correlacionar a microestrutura do filme com suas propriedades funcionais, como atividade fotocatalítica, estabilidade térmica e desempenho em aplicações ambientais. Toda via para maior precisão, pode-se empregar o refinamento de Rietveld (1969), que considera o ajuste global do difratograma e permite quantificação mais detalhada das fases cristalinas. Neste trabalho não foi realizado este tipo de análise devido à falta de condições e recursos técnicos disponíveis no momento das análises, ficando como sugestão para futuros trabalhos.

#### 5.7. CARACTERIZAÇÃO DAS MORFOLOGIAS E DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS

As caracterizações morfológicas foram determinadas através do equipamento de MEV TM4000 Plus, equipado com EDS AZtecOne da OXFORD que possibilitou a determinação da composição química. Para as análises de composição química, as medidas foram realizadas no modo EDS, com aceleração do feixe de 10 KV, o tempo de exposição em cada amostra foi cerca de 480 segundos, em três pontos distintos e aleatórios da amostra, em uma ampliação de 1000 vezes.

#### 5.8. CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO BAND GAP POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS)

A estimativa do band gap foi determinada a partir do cálculo de Kubelka–Munk<sup>90</sup> e extrapolação da plotagem por Wood Tauc<sup>91</sup>, a partir das medidas de reflectância difusa, realizadas no espectrofotômetro Cary 5G (Varian®). Para o cálculo foram utilizadas as equações abaixo:

$$R_{km}(u. a.) = \frac{(100 - R_{dif}(\%))^2}{2 \times R_{dif}(\%)} = \frac{k}{s} \quad (7)$$

Onde:  $R_{km}$  é a reflectância por Kubelka-Munk,  $R_{dif}$  é a reflectância difusa obtida a partir do espectrofotômetro,  $k$  é o coeficiente de absorvidade e  $s$  é o coeficiente de espalhamento.

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = \beta(hv - E_g) \quad (8)$$

Onde:  $\alpha$  é o coeficiente de absorção, representa a capacidade do material de absorver luz em uma determinada energia ( $hv$ ).

$n$  é um parâmetro que pode variar de acordo com o tipo de transição eletrônica. Para o band gap direto,  $n$  é equivalente a 0,5.

$\beta$  é o parâmetro de band tailing, que descreve o alargamento das bandas de energia por causa das imperfeições presentes no material.

$E_g$  é a energia de band gap, que é a diferença de energia entre os estados eletrônicos permitidos mais baixos e mais altos no material.

$$(R_{km} hv)^{\frac{1}{n}} = \beta(hv - E_g) \quad (9)$$

onde  $\alpha$  do coeficiente de absorção é substituído por  $R_{km}$  para encontrar a reflectância de Kubelka Munk, podemos destacar algumas abreviações e seus significados, onde:  $hv$  é a energia,  $n$  é o valor de 0,5 utilizado para banda proibida direta,  $\beta$  é o parâmetro de band tailing e  $E_g$  a energia de band gap.

Além disso, para que as escalas de intensidade ficassem em condições de comparação umas com as outras, foi necessário padronizar o eixo y  $(\alpha hv)^2$  em função da energia ( $hv$ ), nesse caso os dados de cada amostra foram normalizados unitariamente. O procedimento consistiu em reescalonar os valores originais para o intervalo [0, 1], utilizando a técnica de normalização por amplitude (min-max normalization), conforme pode ser observado na equação abaixo:

$$y_{norm} = \frac{y - y_{min}}{y_{max} - y_{min}} \quad (10)$$

Este método matemático permite que amostras com diferentes coeficientes de refletância absoluta sejam sobrepostas e comparadas qualitativamente em um mesmo sistema de eixos. Esse tratamento é essencial para garantir que na determinação do band gap  $E_g$  o foco seja direcionado exclusivamente na inclinação da reta, evidenciando a transição eletrônica no ponto do eixo de interceptação das abscissas, eliminando possíveis distorções provocadas por ordens de grandeza diferentes entre as amostras incorporadas e as amostras de controle.

## **6. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **6.1. CRESCIMENTO E FORMAÇÃO DOS FILMES (PEO) DO GRUPO TRATADO COM 2700 S.**

O comportamento elétrico monitorado durante o processo de PEO fornece o histórico cinético do crescimento dos óxidos. A análise foi dividida em duas janelas temporais distintas (2700 s e 1200 s) devido às características intrínsecas dos eletrólitos e às taxas de deposição observadas. A magnitude da tensão máxima atingida correlaciona-se de forma direta ao aporte de energia e à consequente espessura final da camada dielétrica formada <sup>12; 17; 92</sup>.

#### **6.1.1. Curvas cronopotenciométricas (assinatura digital do processo).**

Nesta seção, analisamos as curvas cronopotenciométricas, que registram a evolução da tensão entre o ânodo e o cátodo ao longo do tempo de anodização. As curvas cronopotenciométricas consolidaram-se como um reflexo fiel do histórico eletroquímico e da energia das descargas de microarco. O tempo de ruptura da camada barreira inicial e a amplitude das oscilações de tensão determinam de forma direta o aporte térmico localizado por meio do efeito Joule, permitindo monitorar de forma precisa a estabilidade do processo e identificar desvios cinéticos ou térmicos no sistema.

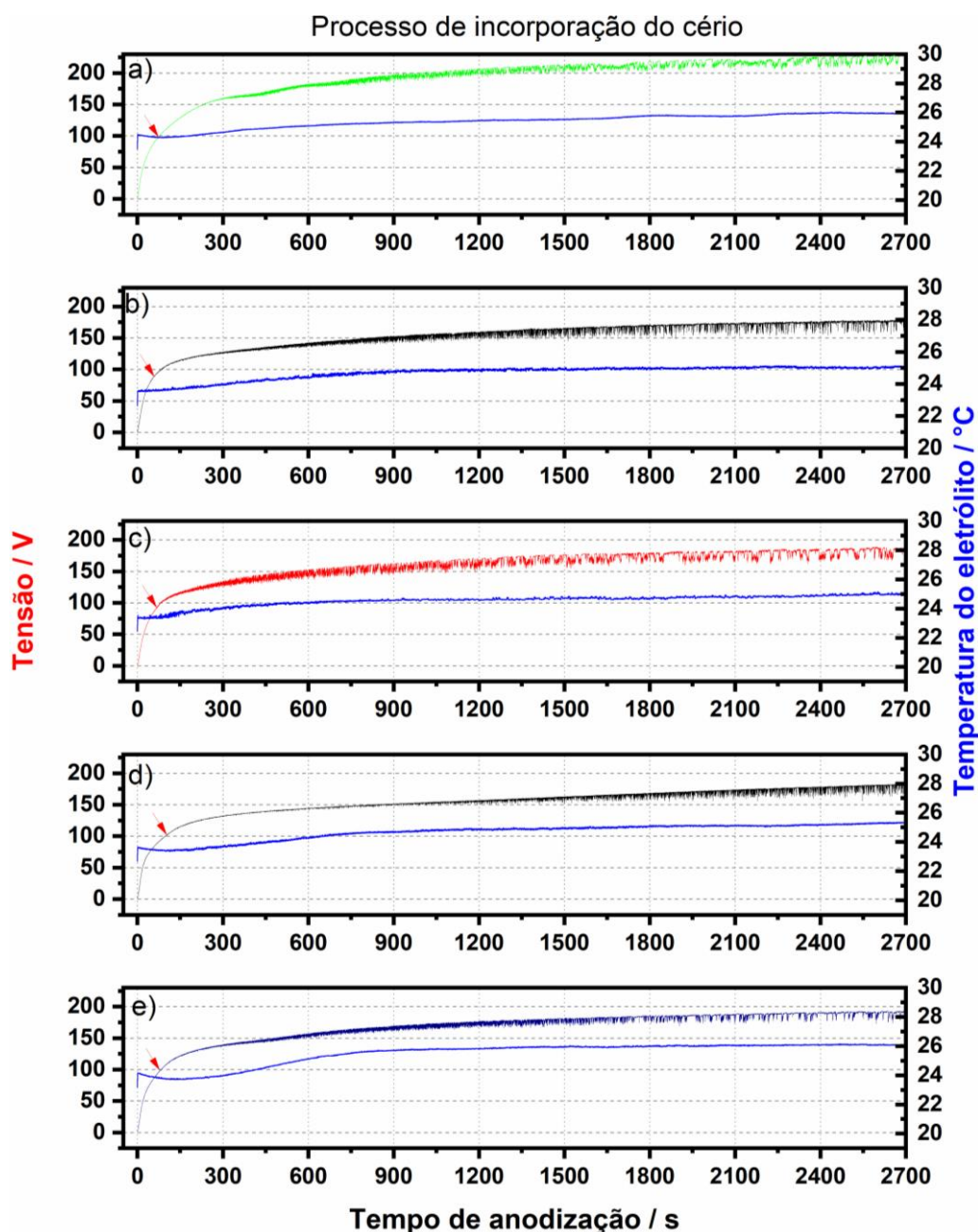
Na Figura 16-a, podemos notar que na curva referente à amostra produzida em solução aquosa (pH ácido) de sal complexado de cério, observa-se inicialmente uma subida rápida da tensão, associada à formação de um filme compacto de óxido. Esse filme se rompe em torno de 100 V, após aproximadamente 80 segundos, marcando o

ponto de ruptura dielétrica (indicado pela seta vermelha). A partir desse momento, inicia-se a formação da camada porosa, e a tensão continua a crescer até atingir o valor máximo de 227 V, quando o processo entra em regime estacionário.

As oscilações visíveis na curva correspondem aos sparks característicos do PEO. No início, essas oscilações são pequenas, mas aumentam gradualmente de amplitude. Com o tempo, surgem falhas ocasionais no gráfico, que demonstram a concentração da energia em microarcos localizados e aleatórios, guiados pelas regiões de menor resistência elétrica da amostra. A tendência levemente ascendente da curva mostra que o crescimento da camada de óxido é lento, aproximando-se do regime estacionário até alcançar a tensão máxima. Esse comportamento está em coerente com o descrito na literatura para sistemas semelhantes Clyne<sup>17</sup> e Yerokhin<sup>12</sup> et al.

Figura 16 - Curvas cronopotenciométricas obtidas por PEO e as respectivas temperaturas do eletrólito, amostras com a incorporação de cério em eletrólitos ácidos e neutros: a) amostra produzida a partir de solução aquosa de sal de complexo de cério (ácida) e registro da temperatura; b) amostra branca (solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e registro da temperatura; c) amostra produzida a partir de solução de sal de complexo de cério + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e registro da temperatura; d) amostra branca (solução aquosa de

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) e registro da temperatura; e) Amostra produzida a partir de solução de sal de complexo de cério +  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  e registro da temperatura.



Fonte: o próprio autor

Observando os resultados das curvas cronopotenciométricas do grupo de 2700 segundos, é possível identificar algumas situações importantes que ajudam a compreender o comportamento das amostras. A amostra produzida em solução ácida de sal complexado de cério apresentou ruptura em torno de 100 V após aproximadamente 80 segundos, alcançando a maior tensão máxima do grupo, 227 V. Esse resultado indica que o tempo de formação da camada foi relativamente

satisfatório tornando a camada mais espessa e estável, coerente com a necessidade de aumentar o tempo de anodização, em relação ao outro grupo de amostras com o tempo (1200 s) para evitar que o filme ficasse muito fino. A Tabela 13 resume os principais resultados obtidos nas curvas cronopotenciométricas.

Tabela 13 – Tabela dos principais resultados obtidos nas curvas cronopotenciométricas das amostras com tempo de 2700 s de tratamento.

Amostra / Eletrólito	Tensão de ruptura (V)	Tempo de ruptura (s)	Tensão máxima (V)
Ce – solução aquosa (Figura 16-a)	100	80	227
Branca – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Figura 16-b)	90	60	177
Ce + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Figura 16-c)	92	67	186
Branca – Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (Figura 16-d)	102	103	182
Ce + Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (Figura 16-e)	98	78	192

Fonte: o próprio autor

Já a amostra branca em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o óxido barreira rompeu mais cedo, em torno de 90 V aos 60 segundos, atingindo apenas 177 V no final do processo. A amostra Ce + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> teve comportamento semelhante, com ruptura em 92 V aos 67 segundos e tensão máxima de 186 V. Isso demonstra que, embora o cério tenha sido incorporado, o aumento da tensão máxima foi discreto em relação à amostra branca, sugerindo que o eletrólito ácido tem papel mais determinante que o elemento incorporante na formação da camada.

Nas amostras com citrato de sódio, a ruptura da camada barreira ocorreu mais tardiamente: 102 V em 103 segundos para a branca e 98 V em 78 segundos para a dopada com Ce. As tensões máximas ficaram aproximadas, 182 V e 192 V, respectivamente. Esse comportamento indica que o citrato retarda a ruptura dielétrica, mas não propicia o aumento significativo da tensão máxima, limitando assim a espessura da camada formada.

De maneira geral, os resultados mostraram que o tipo de eletrólito e o pH influenciam diretamente no processo, tanto no tempo de ruptura quanto na tensão máxima atingida. Em meios ácidos, a ruptura é mais rápida e a camada cresce de forma mais intensa, enquanto em meio citrato o processo é mais lento e menos eficiente. As oscilações observadas nas curvas confirmam a presença dos sparks característicos do PEO, que aumentam de amplitude com o tempo e, em alguns casos,

concentram energia em microarcos localizados, o que pode impactar a morfologia final dos poros.

A variação de temperatura durante os experimentos foi pequena, cerca de 2 °C, sem impacto significativo na formação do óxido. De acordo com Yerokhin<sup>12</sup> et al., o discreto aumento observado está associado ao efeito Joule, que gera calor e bolhas pela eletrólise, podendo em condições extremas causar trincas ou queimaduras, mas que neste grupo não se manifestaram. Assim, os resultados reforçam que o cério em solução ácida favoreceu maior espessura da camada, enquanto o citrato atuou como moderador, limitando a intensidade das descargas e a eficiência da formação do filme poroso.

### 6.1.2. Análise da composição química (EDS - Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia).

A análise de EDS, conforme mostra a Tabela 14, demonstra que todas as amostras tratadas em eletrólitos contendo cério apresentaram incorporação do elemento, ainda que em diferentes proporções. O índice com melhor desempenho foi observado na amostra Ce + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com cerca de 5% de Ce, seguida pela amostra Ce + Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, com 1,95%, e pela amostra Ce em solução aquosa do sal, com 1,53%. Esse resultado sugere que o pH ácido favorece maior incorporação de cério, possivelmente pela maior dissolução do TiO<sub>2</sub> e pela maior interação dos íons de Ce com a superfície do óxido.

Tabela 14 - Médias percentuais do número atômico dos elementos nas amostras brancas e incorporadas com cério (grupo 2700 s).

Amostra / Eletrólito	Ti (%)	O (%)	C (%)	S (%)	Na (%)	Ce (%)
Branca – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	38,98	54,22	6,39	0,41	–	–
Ce – solução aquosa (sal complexo)	31,18	58,82	8,24	0,22	–	1,53
Ce + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28,01	55,34	11,18	0,42	–	5,04
Branca – Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	40,26	55,18	4,45	–	–	–
Ce + Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (pH neutro)	32,92	56,12	8,26	0,28	0,46	1,95

Fonte: o próprio autor

Além disso, nota-se uma redução no percentual de Ti nas amostras incorporadas em relação às brancas, coerente com a possível substituição parcial por íons de cério.

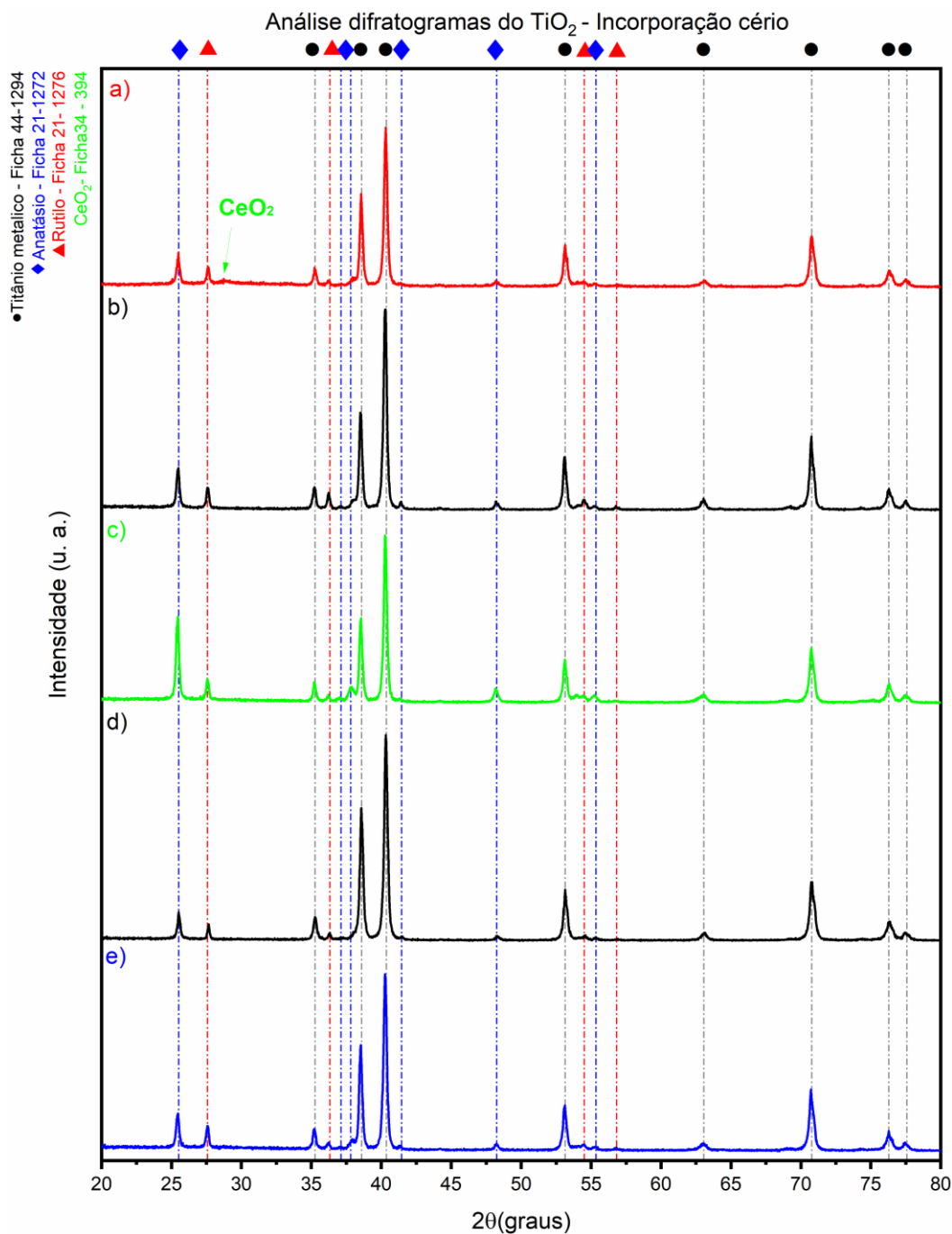
O oxigênio manteve-se elevado em todas as condições, confirmando que os filmes formados são óxidos. O carbono apresentou aumento nas amostras incorporadas, o que pode estar associado à presença do sal complexado ou à interação com o eletrólito. O sódio foi detectado apenas nas amostras preparadas com citrato, como esperado, reforçando a influência do tipo de eletrólito na composição final do óxido.

De maneira geral, os resultados indicam que a incorporação de cério é mais eficiente em meio ácido, mas também ocorre em meio neutro, ainda que em menor proporção. Essa diferença de incorporação pode impactar diretamente as propriedades estruturais e ópticas discutidas nas próximas seções, especialmente no tamanho de cristalito e no band gap, mostrando que o controle do pH e da composição do eletrólito é determinante para a qualidade e funcionalidade das camadas obtidas.

### **6.1.3. Análise da composição de fases (DRX – Difractometria de raios X).**

Analisando os difratogramas na Figura 17, podemos notar que, de maneira geral, os picos de anatásio e rutilo se repetem em todas as amostras, com algumas supressões quando o sal complexado de cério é adicionado ao eletrólito. Na amostra Ce em solução aquosa (ácida), observa-se a supressão de picos em  $2\theta = 41,48^\circ$  (anatásio) e  $56,84^\circ$  (rutilo), além de um sinal (ruído) em  $28,74^\circ$  que poderia indicar início da formação de fase cristalina de  $\text{CeO}_2$ , contudo, embora as fichas sugere fase cristalina nessa região não é possível afirmar a existência de fase cristalina do cério. Esse comportamento sugere uma tendência à amorficidade quando o cério é incorporado.

Figura 17 - Difratogramas das amostras de  $\text{TiO}_2$  com e sem incorporação de cério, obtidas em diferentes eletrólitos: (a) solução ácida de sal complexo de Ce, com detalhe da seta verde indicando possível sinal de  $\text{CeO}_2$ ; (b) amostra branca em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (c) amostra Ce +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (d) amostra branca em  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ; (e) amostra Ce +  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (pH neutro).



Fonte: o próprio autor

Os cálculos de frações de fases, demonstrados na Tabela 15 confirmam que o anatásio é predominante na maioria das amostras, especialmente na condição Ce +

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que apresentou 81,2% de anatásio contra apenas 18,8% de rutilo. Esse resultado indica que o eletrólito ácido associado ao cério favorece a preservação da fase anatásio, considerada mais ativa para fotocatalise. Já na amostra Ce + Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, houve redução da fração de anatásio para 64,8%, com aumento relativo de rutilo, mostrando que o citrato pode limitar a estabilidade da fase anatásio.

Tabela 15 - Intensidades relativas e frações de fases cristalinas (anatásio/rutilo) das amostras de TiO<sub>2</sub> com e sem incorporação de cério, obtidas em diferentes eletrólitos (grupo 2700 s).

Amostra / Eletrólito	I_A	I_R	Fração Anatásio (X_A)	Fração Rutilo (X_R)	Observação
Branca – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	624	330	70,0%	30,0%	Predomínio anatásio
Ce – solução aquosa (ácida - sal complexo)	512	310	72,0%	28,0%	Predomínio anatásio
Ce + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1274	362	81,2%	18,8%	Predomínio anatásio
Branca – Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	424	250	76,0%	24,0%	Predomínio anatásio
Ce + Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (pH neutro)	560	376	64,8%	35,2%	Mistura anatásio/rutilo

Fonte: o próprio autor

De maneira geral, os difratogramas confirmam que a incorporação de cério altera a intensidade relativa dos picos e pode induzir supressão de sinais cristalinos, reforçando a hipótese de que parte do óxido de cério se encontra em fase amorfa ou dispersa na matriz de TiO<sub>2</sub>. Essa característica pode impactar diretamente o desempenho fotocatalítico, já que a proporção anatásio/rutilo e a presença de fases amorfas influenciam a separação de cargas e a eficiência da reação.

#### 6.1.4. Análise da estimativa do tamanho de cristalito

A estimativa do tamanho de cristalito, conforme a Tabela 16, mostra que as amostras brancas e incorporadas apresentam diferenças significativas dependendo do eletrólito utilizado. A amostra branca em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou cristalitos menores, em torno de 29 nm, enquanto a amostra branca em Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> alcançou o maior valor, cerca de 42 nm. Esse resultado sugere que o citrato favorece o crescimento de cristalitos maiores, possivelmente pela menor intensidade das descargas de plasma durante o processo.

Tabela 16 - Estimativa do tamanho médio de cristalito das amostras de  $\text{TiO}_2$  com e sem incorporação de cério, obtidas em diferentes eletrólitos (grupo 2700 s).

<b>Amostra / Eletrólito</b>	<b>Cristalito (<math>\varnothing</math>, nm)</b>
Branca – $\text{H}_2\text{SO}_4$	28,99
Ce – solução aquosa (ácida) (sal complexo)	33,38
Ce + $\text{H}_2\text{SO}_4$	34,18
Branca – $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	42,33
Ce + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (pH neutro)	33,92

Fonte: o próprio autor

Nas amostras incorporadas com cério, observa-se que os tamanhos de cristalito ficaram entre 33 e 34 nm, indicando uma tendência de redução em relação à amostra branca em citrato e um leve aumento em relação à amostra branca em meio ácido. Essa variação mostra que a presença do cério atua como modulador do crescimento cristalino, estabilizando os valores em uma faixa intermediária.

Analisando de maneira geral, os resultados sugerem que o eletrólito exerce maior influência sobre o tamanho de cristalito do que a incorporação com cério. O citrato promove cristalitos maiores, enquanto o meio ácido favorece cristalitos menores. A incorporação de cério, por sua vez, tende a uniformizar os tamanhos, mantendo-os em torno de 33–34 nm, o que pode impactar diretamente a área superficial e, conseqüentemente, a eficiência fotocatalítica das amostras.

### **6.1.5. Caracterização das propriedades ópticas.**

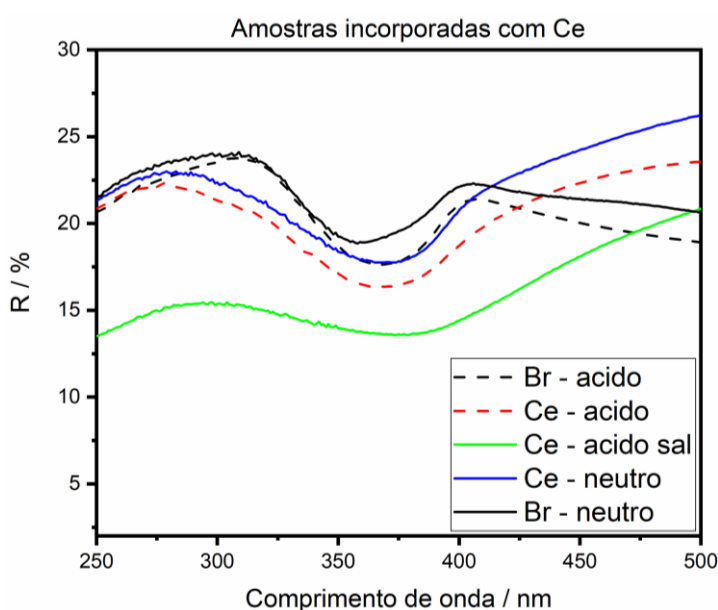
Nesta seção serão discutidas as análises das propriedades ópticas de reflectância difusa e também a estimativa de band gap pela função de Kubelka-Munk e o método de Tauc.

#### **6.1.5.1. Análises das propriedades ópticas de reflectância difusa.**

Os dados dos espectros de refletância difusa apresentados na Figura 18 evidenciam diferenças importantes entre as amostras brancas e aquelas incorporadas com cério. Para as amostras brancas, observa-se que a borda de absorção ocorre antes de 400 nm, característica típica do  $\text{TiO}_2$  puro, que responde principalmente na região do ultravioleta. No entanto, quando o sal complexado de cério é adicionado ao

eletrólito, há uma tendência clara de deslocamento da borda de absorção em direção a comprimentos de onda maiores, entrando na faixa da luz visível. Esse efeito é mais pronunciado na amostra produzida em eletrólito contendo apenas o sal de Ce, cuja curva apresenta bordas mais alongadas e deslocadas.

Figura 18 - Curvas de refletância difusa das amostras de  $\text{TiO}_2$  anodizadas por PEO, com e sem incorporação de cério, obtidas em diferentes eletrólitos: soluções ácidas ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  + sal complexado de Ce e apenas sal complexado de Ce), solução neutra ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  + sal complexado de Ce) e respectivos brancos.



Fonte: o próprio autor

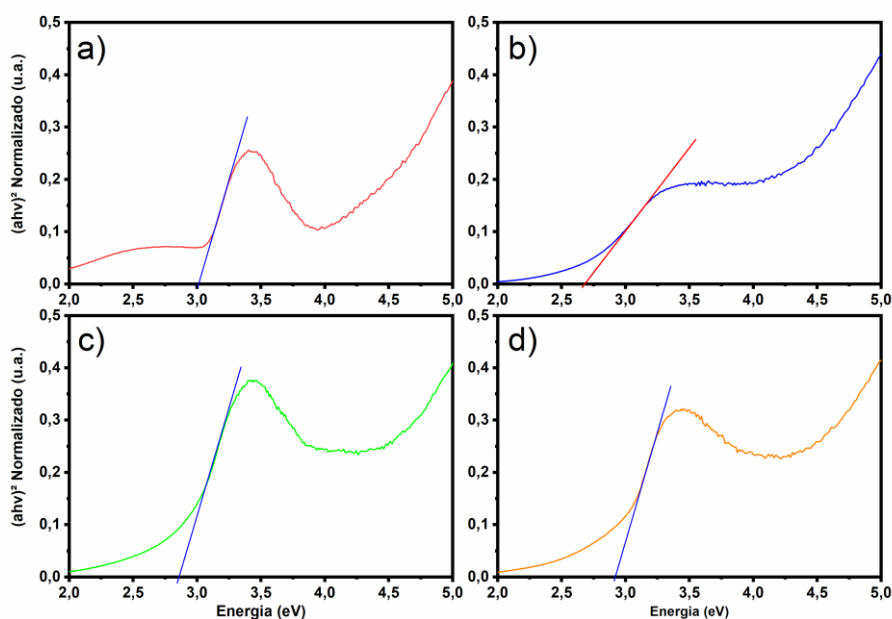
Esse comportamento indica que a incorporação de cério modifica a estrutura eletrônica do  $\text{TiO}_2$ , reduzindo o band gap efetivo e permitindo absorção em comprimentos de onda próximos a 400 nm. Em termos práticos, isso significa que as amostras incorporadas com cério tendem a aproveitar melhor a radiação visível, ampliando seu potencial para aplicações fotocatalíticas. A ausência de deslocamento significativo nas amostras brancas reforça que o efeito é diretamente associado à presença do incorporante, e não apenas ao tipo de eletrólito utilizado.

Os resultados sugerem que o cério atua como agente modificador da resposta óptica do  $\text{TiO}_2$ , promovendo uma transição da absorção restrita ao ultravioleta para uma faixa mais ampla que inclui parte do espectro visível. Esse deslocamento é um indicativo positivo para aplicações em fotocatalise ambiental e energética, já que amplia a eficiência do material sob condições de iluminação natural.

### 6.1.5.2. Determinação de band gap pela função de Kubelka-Munk e o método de Tauc.

Os resultados de Tauc conforme podem ser observados na Figura 19, mostram que a amostra branca em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentou band gap de aproximadamente 3,05 eV, valor característico do  $\text{TiO}_2$  puro, com absorção restrita à região do ultravioleta. Já nas amostras incorporadas com cério, observa-se uma redução significativa do band gap, especialmente na amostra obtida em solução aquosa (ácida) de sal complexado de Ce, que atingiu 2,65 eV. Esse resultado indica maior deslocamento da borda de absorção para a região visível, ampliando o espectro de aproveitamento da luz.

Figura 19 - Gráficos de Tauc utilizados para estimativa do band gap das amostras de  $\text{TiO}_2$ : (a) amostra branca em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (b) amostra em solução aquosa (ácida) de sal complexado de Ce; (c) amostra Ce +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (d) amostra Ce +  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . Observação: não foi possível estimar o band gap da amostra branca em  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  devido a inconsistências na curva obtida.



Fonte: o próprio autor

A amostra Ce +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentou band gap intermediário, em torno de 2,85 eV, confirmando que a presença do cério em meio ácido favorece a modificação da estrutura eletrônica do  $\text{TiO}_2$ , mas de forma menos intensa que na solução aquosa (ácida) de sal complexado. Já a amostra Ce +  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  apresentou valor de 2,95 eV, embora não temos o resultado da branca correspondente, e fazemos uma

analogia com o deslocamento em relação ao  $\text{TiO}_2$  padrão, o efeito é mais discreto. Nesse caso, não é possível comparar diretamente com uma amostra branca em citrato, pois não houve caracterização confiável dessa condição devido a problemas na curva de reflectância.

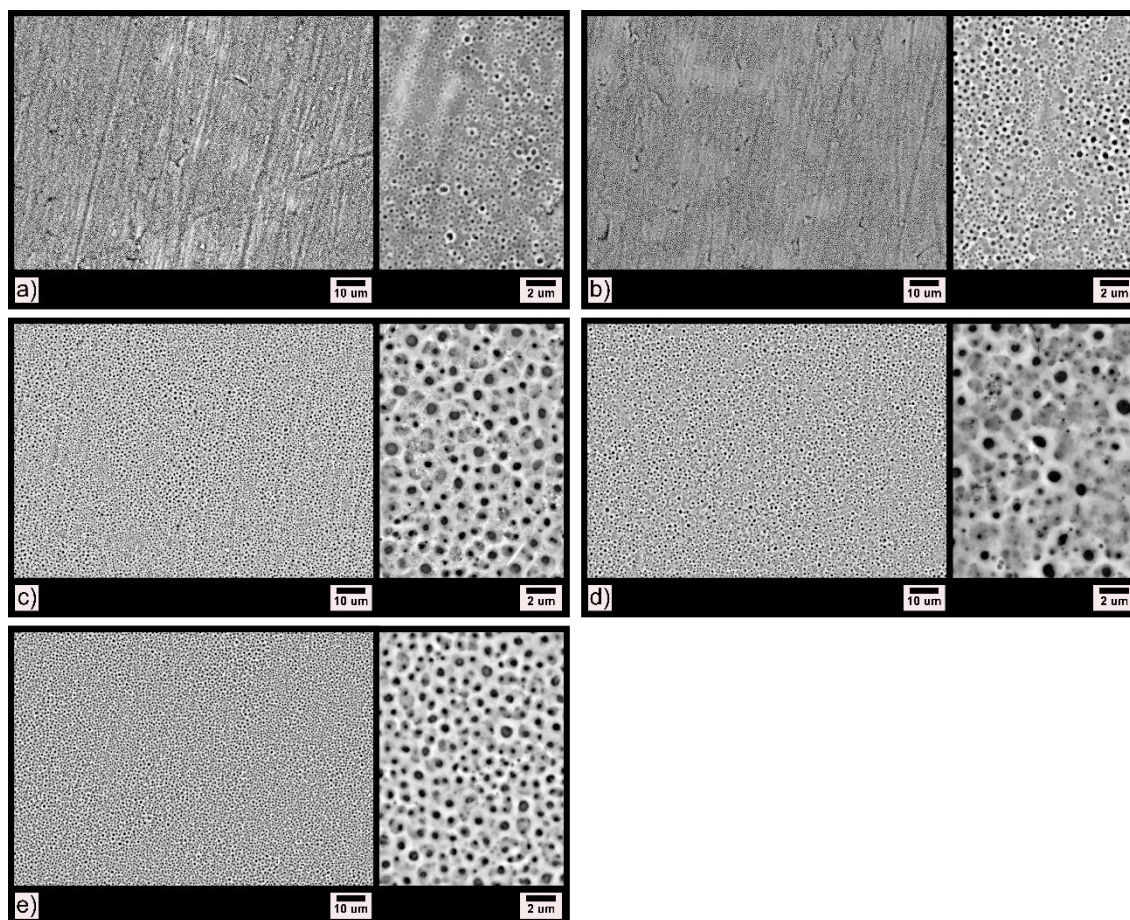
Os resultados confirmam que a incorporação de cério reduz o band gap e desloca a absorção para comprimentos de onda maiores, entrando na faixa da luz visível. Esse efeito é particularmente relevante para aplicações fotocatalíticas, pois aumenta a eficiência do material sob iluminação natural, sendo mais evidente nas amostras tratadas em soluções ácidas.

#### **6.1.6. Caracterização Morfológica e análise da distribuição das áreas dos poros.**

A análise morfológica por MEV, complementada pela quantificação via ImageJ, confirma que a porosidade foi alcançada em todas as amostras, inclusive nas brancas, garantindo elevada área superficial, conforme pode ser observado na Figura 20.

Figura 20 - Micrografias das amostras de  $\text{TiO}_2$  anodizadas por PEO, com e sem incorporação de cério, obtidas em diferentes eletrólitos: (a) amostra branca em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (b) amostra branca em  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ; (c) amostra em solução aquosa (ácida) de sal complexado de Ce; (d) amostra Ce +  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (pH

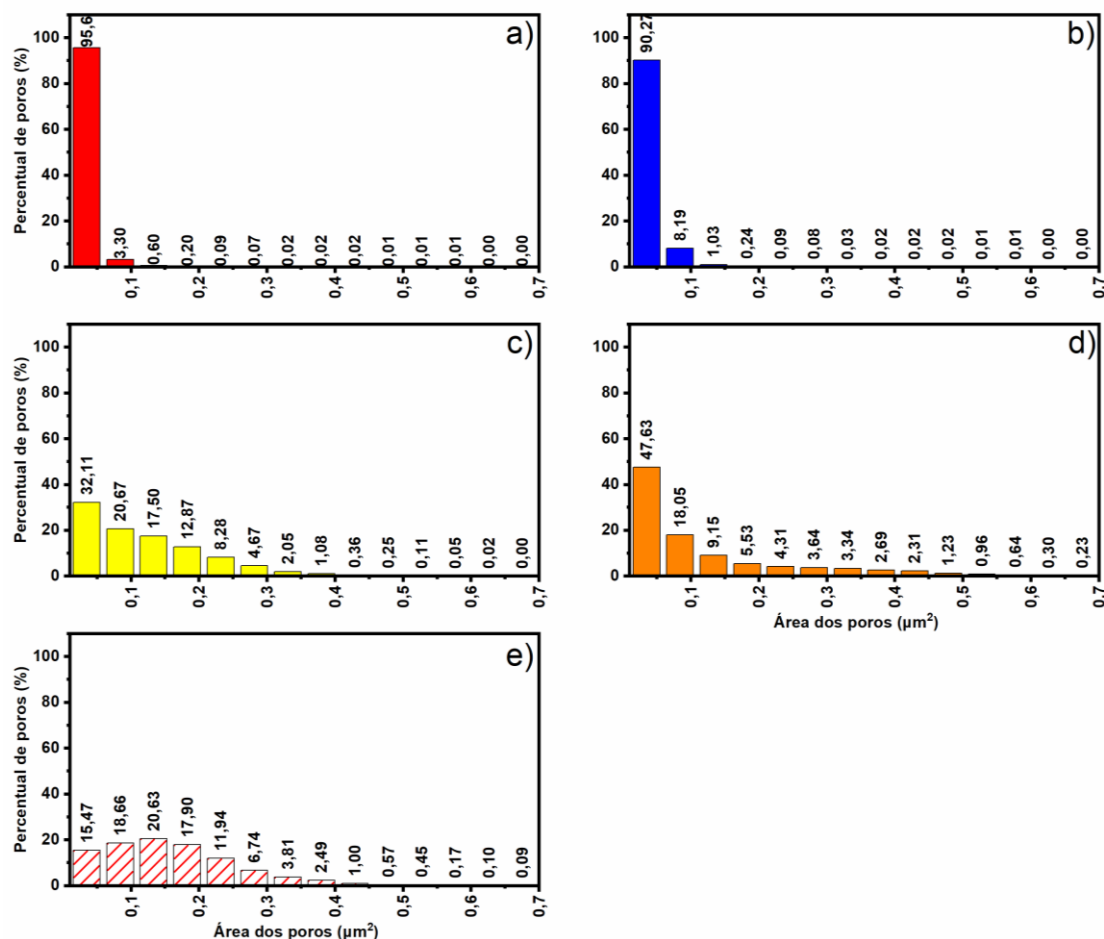
neutro); (e) amostra Ce + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Todas as micrografias incluem ampliação para detalhamento da morfologia dos poros.



Fonte: o próprio autor

Analisando a Figura 21, podemos notar os gráficos de distribuição das áreas dos poros que eletrólitos ácidos, a amostra branca em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou predominância absoluta de poros muito pequenos (95,63% até 0,05 μm<sup>2</sup>), refletindo a alta condutividade e baixa taxa de dissolução do ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que favorece a formação de poros menores e densos. Ao incorporar cério em solução aquosa (ácida) ou em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, observa-se um alargamento drástico da distribuição de poros, com queda acentuada da fração de poros pequenos (32,11% e 15,47%, respectivamente) e aumento da proporção de poros médios e grandes. Esse comportamento está associado ao efeito modulador dos íons Ce<sup>3+</sup>, que estabilizam as descargas de plasma, prolongando sua duração e favorecendo a fusão localizada do óxido, resultando em poros de maior diâmetro.

Figura 21 – Gráficos de distribuição das áreas dos poros das amostras do grupo com tratamento de PEO de 2700s: (a) amostra branca em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (b) amostra branca em  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ; (c) amostra em solução aquosa (ácida) de sal complexado de Ce; (d) amostra Ce +  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (pH neutro); (e) amostra Ce +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Todas as micrografias incluem ampliação para detalhamento da morfologia dos poros.



Fonte: o próprio autor

Nos eletrólitos básicos/neutros, a amostra branca em  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  também apresentou predominância de poros pequenos (90,27%), mas menos restritiva que o ácido. Já a amostra Ce +  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  mostrou redução para 47,63% de poros pequenos, com distribuição mais ampla. Isso sugere que o ânion citrato atua como limitador da taxa de crescimento e da difusão das descargas, amortecendo parcialmente o efeito de alargamento provocado pelo cério.

De maneira geral, os resultados mostram que o ácido sulfúrico promove nanoporos densos; com a adição de Ce, provoca acentuado alargamento da distribuição. Já o citrato de sódio também favorece os poros pequenos, mas menos restritivo; quando adicionado o Ce ocorre uma distribuição intermediária. O Cério atua

como modulador de descarga, aumentando o diâmetro médio dos poros e ampliando a heterogeneidade da camada.

### 6.1.7. Resumo parcial dos resultados.

Os difratogramas mostraram que, de maneira geral, as fases anatásio e rutilo se repetem em todas as amostras, mas a incorporação do cério provoca supressão de alguns picos e uma tendência à amorficidade, sugerindo que o óxido de Ce se encontra disperso de forma amorfa na matriz de  $\text{TiO}_2$ . Essa modificação estrutural se refletiu também nos cálculos de frações de fases, onde o anatásio predominou em eletrólitos ácidos, especialmente na condição  $\text{Ce} + \text{H}_2\text{SO}_4$ , enquanto no citrato houve maior equilíbrio entre anatásio e rutilo.

Na caracterização óptica, os espectros de refletância difusa mostraram que as todas as amostras mantiveram a borda de absorção anterior a 400 nm, típica do  $\text{TiO}_2$  puro, porém, as amostras dopadas com cério apresentaram deslocamento da borda para comprimentos de onda maiores (mais próximos de 400 nm), entrando na região visível. Esse efeito foi confirmado pelas estimativas de band gap via método de Tauc: o valor caiu de aproximadamente 3,05 eV na amostra branca em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para cerca de 2,65 eV na amostra em solução aquosa (ácida) de sal complexado de Ce, evidenciando que o incorporante reduz o band gap e amplia o espectro de absorção. Essa característica é particularmente relevante para aplicações fotocatalíticas, pois aumenta a eficiência sob iluminação natural.

A análise morfológica por MEV e quantificação via ImageJ, mostrou que os eletrólitos ácidos produzem camadas mais densas e restritivas, com predominância de nanoporos muito pequenos, enquanto o citrato gera poros também pequenos, mas menos concentrados. A incorporação do cério, por sua vez, provocou um alargamento drástico na distribuição de poros, reduzindo a fração de poros menores e aumentando a presença de poros médios e grandes. Esse comportamento está diretamente associado ao efeito modulador dos íons  $\text{Ce}^{3+}$  nas descargas de plasma durante o PEO, prolongando sua duração e favorecendo a fusão localizada do óxido. Essa relação entre as curvas cronopotenciométricas e morfologia é clara: descargas mais intensas e controladas produzem nanoporos densos, enquanto descargas prolongadas moduladas pelo cério resultam em poros maiores e mais heterogêneos.

Portanto, a síntese parcial indica que a incorporação do cério altera simultaneamente a estrutura cristalina, a resposta óptica e a morfologia das camadas de  $\text{TiO}_2$  obtidas por PEO. O incorporante reduz o band gap, desloca a absorção para a região visível e modifica a distribuição de poros, ampliando a heterogeneidade da camada. Esses efeitos, combinados, sugerem que o cério desempenha papel fundamental como modulador das descargas elétricas e da formação da camada.

## 6.2. CRESCIMENTO E FORMAÇÃO DOS FILMES (PEO) DO GRUPO TRATADO COM 1200 S.

A etapa anterior permitiu compreender como a incorporação de cério modifica a estrutura cristalina, parte da resposta óptica e a morfologia das camadas de  $\text{TiO}_2$  obtidas por PEO, revelando o papel modulador do dopante nas descargas elétricas e na formação da camada. Agora, avançamos para um novo conjunto de análises, referente ao grupo de tempo de 1200 s, em que foram selecionadas as amostras que apresentaram maior tensão máxima durante o processo: 453 V para os eletrólitos de solução de  $\text{H}_2\text{PO}_4$  com incorporação de nióbio e níquel, e 323 V para os eletrólitos de  $\text{NH}_4\text{OH}$  com incorporação de cobre. É importante destacar que, para os dopantes Nb, Ni e Cu, os tratamentos foram realizados em eletrólitos de única natureza (ácida ou básica), enquanto para os incorporantes Mo, W, Mo+W, Fe, Fe+Mo e Fe+W foram utilizados ambos os tipos de eletrólitos, permitindo uma comparação direta entre as condições de síntese. O procedimento de crescimento da camada de óxido seguiu metodologia semelhante à descrita anteriormente, mas, nesta seção, o foco será exclusivamente na apresentação e discussão dos resultados. Essa transição marca uma etapa importante, pois possibilita avaliar o comportamento de diferentes dopantes e eletrólitos sob condições de maior intensidade de descarga, ampliando a compreensão dos mecanismos de formação da camada e preparando o terreno para a avaliação final de desempenho fotocatalítico.

### 6.2.1. Curvas cronopotenciométricas (assinatura digital do processo).

O procedimento de crescimento da camada de óxido seguiu metodologia semelhante à descrita anteriormente na seção 5.1.1. Neste capítulo, entretanto, o foco

será exclusivamente na apresentação dos gráficos e discussão dos resultados obtidos.

A análise desses resultados é particularmente relevante pois permite observar como cada dopante, em sua condição específica de eletrólito, influencia a dinâmica das descargas elétricas e a formação da camada de óxido. No caso do Nb e do Ni, ambos em meio ácido, a elevada tensão máxima sugere descargas mais intensas e controladas, favorecendo a formação de estruturas mais densas. Já para o Cu, tratado em meio básico, a tensão máxima mais baixa indica descargas menos intensas, o que pode resultar em camadas com características morfológicas distintas. Essa etapa, portanto, abre caminho para compreender o papel individual de cada incorporante em eletrólitos de única natureza, antes de avançarmos para os casos de Mo, W e Fe, nos quais será possível comparar diretamente o efeito da variação entre eletrólitos ácidos e básicos.

As amostras brancas permitem estabelecer o ponto de partida para comparação. No eletrólito ácido ( $H_2PO_4$ ), a amostra branca apresentou tensão de ruptura de 134 V em apenas 33 segundos, atingindo posteriormente a tensão máxima de 453 V, conforme pode ser observado na Tabela 17. Esse comportamento indica que o meio ácido favorece uma ruptura rápida e em valores elevados, o que se traduz em descargas intensas e mais controladas desde o início do processo. Já no eletrólito básico ( $NH_4OH$ ), a amostra branca rompeu em 103 V, mas apenas após 52,5 segundos, alcançando tensão máxima de 353 V. Esse resultado mostra que o meio básico exige mais tempo para atingir a ruptura, com tensão menor, caracterizando descargas mais suaves e progressivas. A comparação entre as duas amostras brancas evidencia, que o meio ácido promove maior intensidade e rapidez nas descargas, enquanto o meio básico apresenta comportamento mais moderado e prolongado.

Tabela 17 - Tabela dos principais resultados obtidos nas curvas cronopotenciométricas de parte das amostras (Nb, Ni e Cu) com tempo de 1200 s de tratamento.

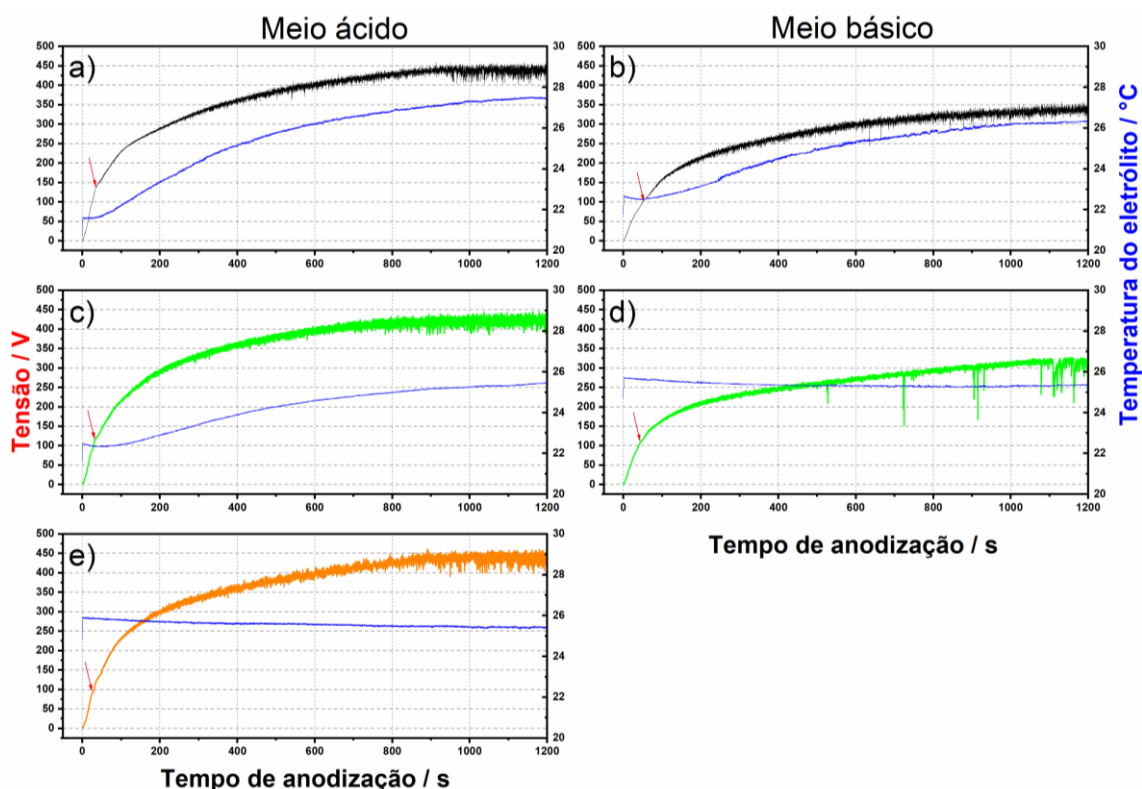
<b>Amostra / Eletrólito</b>	<b>V ruptura (V)</b>	<b>T ruptura (s)</b>	<b>V máxima (V)</b>
Branco – $H_2PO_4$ (ácido)	134	33	453
Branco – $NH_4OH$ (básico)	103	52,5	353
Nióbio – $H_2PO_4$ (ácido)	115	33	437
Níquel – $H_2PO_4$ (ácido)	123	36	446

Amostra / Eletrólito	V ruptura (V)	T ruptura (s)	V máxima (V)
Cobre – NH <sub>4</sub> OH (básico)	113	47,5	323

Fonte: o próprio autor

Em relação aos incorporantes, é possível observar na Figura 22- c), que a amostra com nióbio em H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> rompeu em 115 V após 33 segundos, atingindo tensão máxima de 437 V. Esses valores são muito próximos aos da amostra branca ácida (Figura 22-a), sugerindo que o nióbio não altera significativamente o tempo de ruptura, mas suaviza levemente a intensidade inicial das descargas, mantendo ainda um padrão elevado de tensão máxima.

Figura 22 - Curvas cronopotenciométricas obtidas por PEO e temperaturas amostras com a incorporação do nióbio em eletrólito ácido: a) branco em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; b) branco em NH<sub>4</sub>OH; c) amostra produzida a partir de solução de sal de complexo de nióbio + (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>); d) amostra produzida a partir de solução de sal de complexo de cobre em eletrólito e e) amostra produzida a partir de solução de sulfato de níquel + (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).



Fonte: o próprio autor

De forma semelhante, como pode ser observado na Figura 22- c), a amostra com níquel em H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> apresentou ruptura em 123 V após 36 segundos, alcançando tensão

máxima de 446 V. O comportamento é praticamente equivalente ao da amostra branca ácida, indicando que o níquel mantém descargas rápidas e intensas, com pequena variação no tempo de ruptura, mas sem comprometer a intensidade final.

Já a amostra com cobre em  $\text{NH}_4\text{OH}$ , conforme mostra a Figura 22- d), podemos notar que a amostra com elemento cobre apresentou ruptura em 113 V após 47,5 segundos, alcançando tensão máxima de 323 V. Podemos notar também uma perturbação no final do processo, proveniente de condições onde o isolamento da amostra começa ficar prejudicado pelo elevado tempo de exposição às condições severas do regime de PEO. Comparando com a amostra branca básica, nota-se que o cobre aumenta ligeiramente a tensão de ruptura, mas mantém um tempo elevado para estabilização inicial e reduz a tensão máxima final. Esse resultado sugere que o cobre atua como modulador, retardando a dinâmica das descargas e limitando sua intensidade, tornando o processo menos energético em relação ao branco básico.

Portanto, os dados de ruptura e tensão máxima mostram que, em meio ácido, tanto o nióbio quanto o níquel mantêm descargas rápidas e intensas, muito próximas ao comportamento da amostra branca. Em contraste, no meio básico, o cobre prolonga o tempo de ruptura e reduz a tensão máxima, evidenciando um efeito modulador sobre as descargas. Essa análise reforça a importância da natureza do eletrólito e da interação específica de cada incorporante na formação da camada de óxido.

A curva azul de cada amostra é responsável pela evolução da temperatura do eletrólito (sonda termopar próximo da amostra cerca de uns 5 mm) para aferir a temperatura durante o processo de PEO. Sendo um indicador importante da intensidade das descargas e da estabilidade térmica do sistema. Observa-se que, logo após o início da anodização, a temperatura tende a subir de forma gradual, acompanhando o aumento da tensão e refletindo a dissipação de energia no eletrólito. Nas amostras em que a ruptura da camada barreira ocorre mais cedo, a elevação da temperatura é menos acentuada, pois as descargas são mais suaves e distribuídas, liberando menor quantidade de calor em função do tempo. Já nas amostras em que a ruptura é mais tardia, a camada barreira mais espessa acumula energia por mais tempo e quando se rompe, libera descargas mais intensas, o que se traduz em um aumento mais rápido e significativo da temperatura do eletrólito. Esse comportamento térmico está diretamente ligado à morfologia final: temperaturas mais elevadas após a ruptura correspondem a poros maiores e mais heterogêneos, enquanto

temperaturas mais estáveis e moderadas estão associadas a superfícies compactas e poros menores. Assim, a curva azul funciona como um reflexo indireto da energia das descargas e ajuda a explicar a distribuição das áreas dos poros observada nas micrografias.

Agora que discutimos as amostras brancas e os incorporantes Nb, Ni e Cu, é importante introduzir o próximo grupo de resultados, que envolve os incorporantes Mo, W e a combinação Mo+W. Diferentemente dos casos anteriores, em que cada incorporante foi avaliado em apenas um tipo de eletrólito (ácido ou básico), aqui o procedimento foi realizado em ambos os meios, permitindo uma comparação direta entre os efeitos do eletrólito na dinâmica das descargas e na formação da camada de óxido.

Essa abordagem é particularmente relevante porque o comportamento cronopotenciométrico pode variar significativamente conforme a natureza do eletrólito, e a presença de incorporantes como Mo e W tende a modificar não apenas a intensidade das descargas, mas também o tempo de ruptura e a evolução da tensão máxima. Ao analisar esses resultados, será possível identificar se o meio ácido mantém o padrão de descargas rápidas e intensas, como observado anteriormente, ou se o meio básico suaviza e prolonga o processo, além de verificar como cada incorporante interage com essas condições.

A Tabela 18 resume os principais dados obtidos nas curvas de anodização que podem ser observadas na Figura 23.

Tabela 18 - Tabela dos principais resultados obtidos nas curvas cronopotenciométricas de parte das amostras (Mo, W e seus respectivos brancos) com tempo de 1200 s de tratamento.

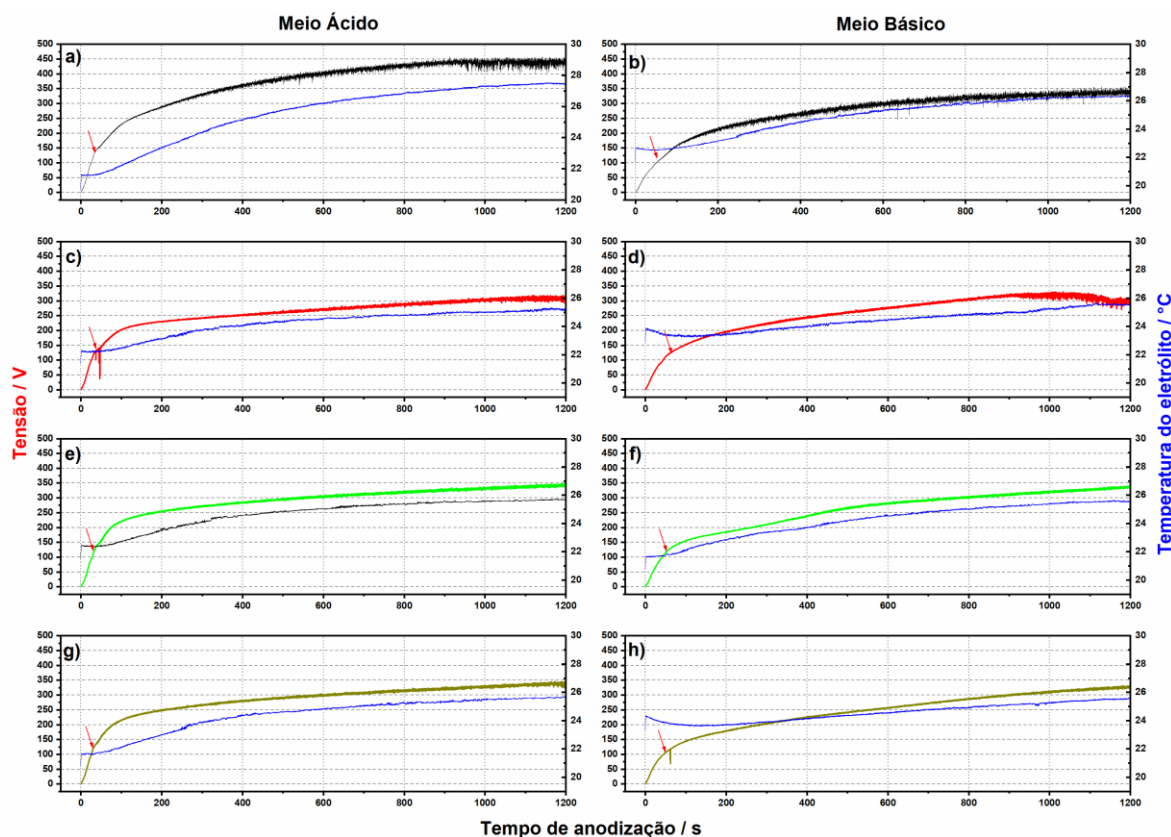
<b>Amostra / Eletrólito</b>	<b>V ruptura (V)</b>	<b>T ruptura (s)</b>	<b>V máxima (V)</b>
Branco – H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (ácido)	134	33	453
Branco – NH <sub>4</sub> OH (básico)	103	52,5	353
Molibdênio – H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (ácido)	134,5	39	318
Molibdênio – NH <sub>4</sub> OH (básico)	125	39,5	326
Tungstênio – H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (ácido)	123	33	343
Tungstênio – NH <sub>4</sub> OH (básico)	120	54	330
Mo+W – H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (ácido)	119	34,5	337
Mo+W – NH <sub>4</sub> OH (básico)	105	45	329

Fonte: o próprio autor

Nas amostras brancas, o eletrólito ácido ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) rompeu em 134 V após 33 s, atingindo 453 V de tensão máxima, caracterizando descargas rápidas e intensas. Já o eletrólito básico ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) apresentou ruptura em 103 V após 52,5 s, alcançando 353 V de tensão máxima, com descargas mais suaves e prolongadas.

Como pode ser observado na Figura 23, a amostra com molibdênio, em meio ácido, a ruptura dielétrica ocorre praticamente no mesmo valor do branco (134,5 V), mas com tensão máxima reduzida para 318 V, mostrando que mantém a rapidez da ruptura, mas suaviza fortemente a intensidade final. Em meio básico, a ruptura ocorre em 125 V após 39,5 s, superior ao branco, mas a tensão máxima cai para 326 V. Além disso, houve queda de cerca de 30 V nos 300 s finais, evidenciando instabilidade e possível interferência do Mo na condução iônica.

Figura 23 - Curvas cronopotenciométricas e registros de temperatura obtidos por PEO para amostras com incorporação de molibdênio e tungstênio em diferentes eletrólitos: a) branco em  $H_3PO_4$ ; b) branco em  $NH_4OH$ ; c) molibdênio em  $H_3PO_4$ ; d) molibdênio em  $NH_4OH$ ; e) tungstênio em  $H_3PO_4$ ; f) tungstênio em  $NH_4OH$ . g) Mistura Mo+W em  $H_3PO_4$  e h) Mistura Mo+W em  $NH_4OH$ .



Fonte: o próprio autor

O tungstênio também suaviza as descargas. Em meio ácido, a ruptura ocorre em 123 V após 33 s, próximo ao branco, mas reduz a tensão máxima para 343 V. Em meio básico, a ruptura ocorre em 120 V após 54 s, superior ao branco, mas com tempo elevado e tensão máxima de 330 V, próxima ao valor do branco. Assim, o W atua como modulador, reduzindo a intensidade final sem alterar drasticamente o tempo de ruptura.

Já na mistura Mo+W, observa-se um efeito intermediário como também pode ser visualizado na Figura 24. Em meio ácido, a ruptura ocorre em 119 V após 34,5 s, inferior ao branco, e a tensão máxima é de 337 V, valor entre os obtidos para Mo (318 V) e W (343 V). Isso sugere que a combinação suaviza as descargas, mas sem reduzir tanto quanto o Mo isolado. Em meio básico, a ruptura ocorre em 105 V após 45 s,

próxima ao branco, com tensão máxima de 329 V, novamente intermediária entre Mo (326 V) e W (330 V). A mistura, portanto, tende a equilibrar os efeitos individuais, resultando em descargas menos intensas, mas mais estável.

Nas curvas de temperatura dos eletrólitos, representadas pela linha azul nos gráficos das amostras com Mo e W, observa-se um comportamento que traduz diretamente a intensidade das descargas e a estabilidade térmica do processo de PEO. Em meio ácido, a elevação da temperatura tende a ser mais rápida e acentuada logo após a ruptura da camada barreira, refletindo descargas mais energéticas e localizadas. Esse aumento abrupto de calor está associado à formação de poros maiores e mais heterogêneos, como se confirma nas micrografias e nos gráficos de distribuição das áreas dos poros. Já em meio básico, a curva azul mostra uma elevação mais gradual e moderada da temperatura, indicando que as descargas ocorrem de forma mais suave e distribuída. Essa estabilidade térmica se traduz em superfícies mais compactas e homogêneas, com poros menores e distribuição estreita. Assim, a curva de temperatura funciona como um espelho da energia liberada durante o processo: quanto mais intensa a subida da temperatura, maior a irregularidade morfológica e a dispersão das áreas dos poros; quanto mais controlada e gradual, mais uniforme e regular é a estrutura final do óxido.

Após a avaliação dos incorporantes Mo, W e da mistura Mo+W, o próximo passo é analisar o comportamento das amostras contendo ferro isolado e suas combinações com Mo e W. Esse grupo é particularmente interessante porque o Fe, diferentemente dos anteriores, tende a intensificar as descargas em meio básico, e sua interação com Mo e W pode revelar efeitos de neutralização ou equilíbrio. Para isso, os resultados são comparados diretamente com os brancos já discutidos, servindo como referência. O resumo dos principais dados está demonstrado na Tabela 19.

Tabela 19 - Tabela dos principais resultados obtidos nas curvas cronopotenciométricas de parte das amostras (Fe e Mo, W misturados com o Fe, além dos seus respectivos brancos) com tempo de 1200 s de tratamento.

<b>Amostra / Eletrólito</b>	<b>V ruptura (V)</b>	<b>T ruptura (s)</b>	<b>V máxima (V)</b>
Branco – H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (ácido)	134	33	<b>453</b>
Branco – NH <sub>4</sub> OH (básico)	103	52,5	<b>353</b>
Ferro – H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (ácido)	132	32	451

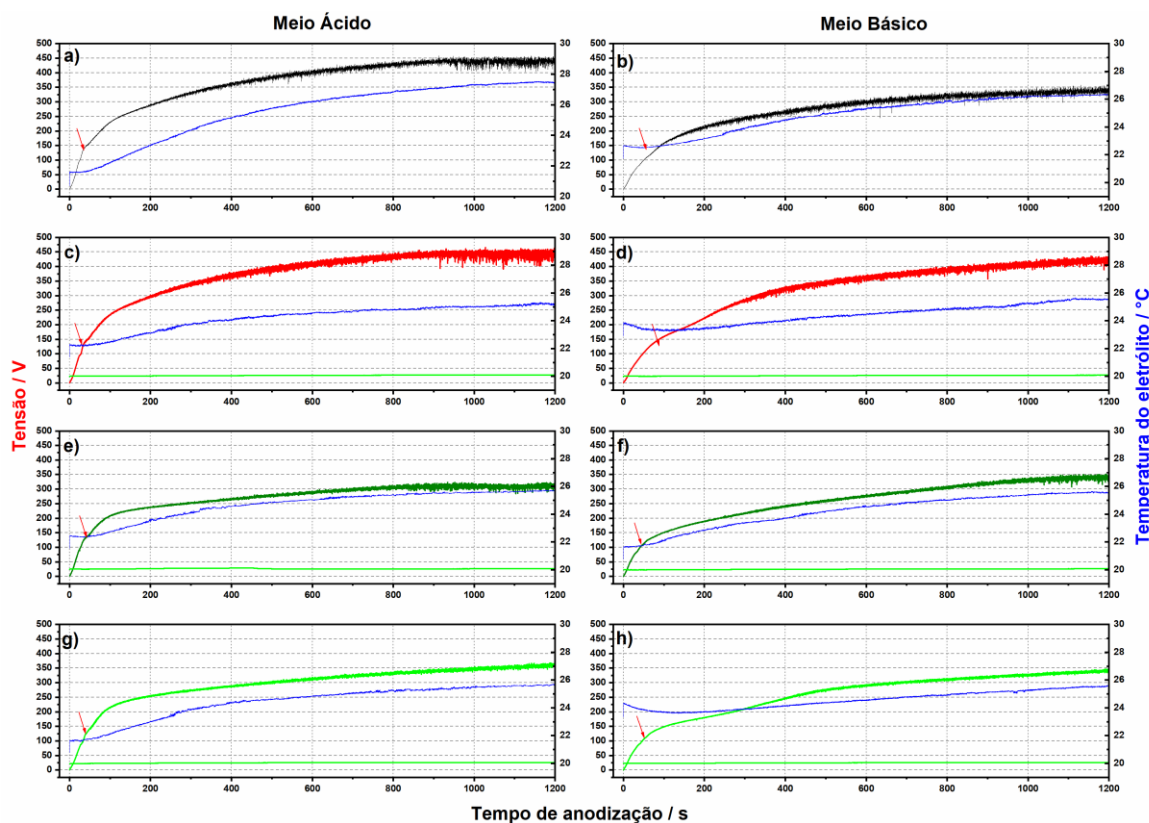
<b>Amostra / Eletrólito</b>	<b>V ruptura (V)</b>	<b>T ruptura (s)</b>	<b>V máxima (V)</b>
Ferro – NH <sub>4</sub> OH (básico)	110	54,5	428
Mo+Fe – H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (ácido)	132	37,5	325
Mo+Fe – NH <sub>4</sub> OH (básico)	120	55,5	347
W+Fe – H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (ácido)	123	39,5	361
W+Fe – NH <sub>4</sub> OH (básico)	105	49,5	347

Fonte: o próprio autor

O ferro isolado apresentou comportamento diferente nos dois meios. Em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, os valores de ruptura (132 V em 32 s) e tensão máxima (451 V) são praticamente iguais ao branco ácido, mostrando que o Fe não altera significativamente o processo. Já em NH<sub>4</sub>OH, a ruptura ocorre em 110 V após 54,5 s e a tensão máxima sobe para 428 V, muito acima dos 353 V do branco básico. Isso evidencia que o Fe intensifica as descargas em meio básico, tornando o processo mais energético.

Figura 24 - Curvas cronopotenciométricas e registros de temperatura obtidos por PEO para amostras com incorporação de molibdênio e tungstênio em diferentes eletrólitos: a) branco em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; b) branco

em  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; c) Fe em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; d) Fe em  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; e) Mo+Fe em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; f) Mo+Fe em  $\text{NH}_4\text{OH}$ . g) W+Fe em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e h) W+Fe em  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



Fonte: o próprio autor

Comparando com o comportamento isolado do Mo, nota-se que o Mo suaviza fortemente as descargas: em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , mantém ruptura rápida, mas reduz a tensão máxima para 318 V; em  $\text{NH}_4\text{OH}$ , acelera a ruptura, mas reduz a tensão máxima para 326 V, com queda de tensão nos instantes finais. Já o W, isolado, também suaviza, mas de forma mais moderada: em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  reduz para 343 V e em  $\text{NH}_4\text{OH}$  mantém valores próximos ao branco (330 V), sem instabilidades marcantes.

Na combinação Mo+Fe, em meio ácido, a ruptura ocorre em 132 V após 37,5 s, próxima ao branco, mas a tensão máxima cai drasticamente para 325 V, muito inferior ao branco (453 V) e ao Fe isolado (451 V). Isso mostra que o efeito suavizador do Mo domina, neutralizando a intensificação do Fe. Em meio básico, a ruptura ocorre em 120 V após 55,5 s, superior ao branco, mas a tensão máxima é de 347 V, próxima ao branco básico. Aqui, o Mo novamente neutraliza o efeito intensificador do Fe, resultando em descargas mais equilibradas.

Na combinação W+Fe, o efeito é intermediário. Em meio ácido, a ruptura ocorre em 123 V após 39,5 s e a tensão máxima é de 361 V, reduzida em relação ao branco

e ao Fe isolado, mas superior ao Mo isolado (318 V). Isso mostra que o W suaviza as descargas, mas sem reduzir tanto quanto o Mo. Em meio básico, a ruptura ocorre em 105 V após 49,5 s e a tensão máxima é de 347 V, também suavizada em relação ao Fe isolado (428 V), mas próxima ao branco. Assim, o W contrabalança o efeito intensificador do Fe, resultando em descargas menos energéticas, mas sem a redução drástica observada com Mo+Fe.

Nas curvas de temperatura das últimas amostras (linha azul), nota-se um padrão bastante claro que ajuda a compreender a morfologia final dos filmes de  $\text{TiO}_2$ . Em meio ácido, a elevação da temperatura do eletrólito é mais rápida e intensa logo após a ruptura da camada barreira, o que indica descargas energéticas e localizadas. Esse comportamento térmico se traduz em superfícies mais rugosas, com poros maiores e distribuição mais ampla. Já em meio básico, a curva azul mostra uma subida mais gradual e moderada da temperatura, reflexo de descargas menos intensas e mais distribuídas. Essa estabilidade térmica está diretamente associada à formação de superfícies compactas e homogêneas, com poros menores e distribuição estreita. Em síntese, a curva de temperatura confirma que o tempo e a intensidade da ruptura da barreira determinam não apenas o perfil eletroquímico, mas também a assinatura morfológica de cada amostra.

### **6.2.2. Análise da composição química (EDS - Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia).**

Na análise de EDS, observa-se que as amostras brancas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  apresentam composição típica de  $\text{TiO}_2$  fosfatado, com Ti e O como elementos majoritários e P em proporções estáveis, conforme mostrado na Tabela 20. Quando avaliamos as amostras incorporadas, surgem diferenças importantes. No eletrólito  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , duas incorporações distintas foram obtidas: a primeira com Nb, que mostrou uma redução acentuada no teor de Ti e um aumento expressivo de C, acompanhado da presença significativa de Nb em torno de 12%, evidenciando uma incorporação robusta e capaz de modificar de forma marcante a camada. Contudo, se pensarmos no alto teor de Nb detectado na amostra incorporada em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , a hipótese de formação de um óxido de nióbio sobre a superfície do Ti é bastante plausível. O EDS mostrou uma redução drástica no teor de Ti, acompanhada de uma presença

significativa de Nb, o que sugere que parte da superfície originalmente composta por  $\text{TiO}_2$  pode ter sido recoberta ou substituída por  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Esse comportamento é coerente com a química do sistema, já que o Nb em meio ácido tende a oxidar e formar óxidos estáveis, que podem se depositar sobre a matriz de  $\text{TiO}_2$ .

Tabela 20 - Médias percentuais do número atômico dos elementos nas amostras brancas e incorporadas com Nb, Ni e Cu (grupo 1200 s).

<b>Amostra / Eletrólito</b>	<b>Ti (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>C (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>Nb (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Cu (%)</b>
Branca – $\text{H}_3\text{PO}_4$	23,65 ± 0,13	61,58 ± 0,26	6,96 ± 0,54	7,81 ± 0,41	—	—	—
Incorporada – $\text{H}_3\text{PO}_4$ (Nb)	5,48 ± 0,98	55,85 ± 2,05	20,80 ± 2,37	5,47 ± 0,24	12,41 ± 1,05	—	—
Incorporada – $\text{H}_3\text{PO}_4$ (Ni)	24,27 ± 0,20	61,41 ± 0,11	5,47 ± 0,24	5,47 ± 0,24	—	1,01 ± 0,05	—
Branca – $\text{NH}_4\text{OH}$	27,84 ± 0,06	60,62 ± 0,25	6,78 ± 0,21	4,77 ± 0,09	—	—	—
Incorporada – $\text{NH}_4\text{OH}$ (Cu)	25,23 ± 0,29	60,71 ± 0,12	7,39 ± 0,50	5,62 ± 0,10	—	—	1,06 ± 0,09

Fonte: o próprio autor

A incorporação de Ni e Cu, por outro lado, foi mínima, em torno de 1%, o que indica que esses elementos provavelmente não formaram uma camada contínua ou espessa, mas apenas se integraram em pontos isolados ou como traços dispersos na matriz. Isso explica por que Ti e O se mantêm praticamente inalterados nessas amostras.

Portanto, a principal modificação química observada está associada ao Nb, cuja alta concentração sugere a formação de uma camada de óxido de nióbio sobre o Ti, alterando de forma significativa a composição e possivelmente as propriedades elétricas e morfológicas da superfície. Já Ni e Cu devem ser considerados como incorporantes residuais, com efeito secundário.

Na análise da parte final dos elementos, os resultados de EDS mostram na Tabela 21, a composição química dos elementos e das misturas.

Tabela 21 - Médias percentuais do número atômico dos elementos nas amostras brancas e incorporadas com Mo, W, Mo+W, Fe, Mo+Fe e W+Fe, (grupo 1200 s).

Amostra / Eletrólito	Ti (%)	O (%)	C (%)	P (%)	Mo (%)	W (%)	Fe (%)
Branca – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	23,65 ± 0,13	61,58 ± 0,26	6,96 ± 0,56	7,81 ± 0,41	—	—	—
Branca – NH <sub>4</sub> OH	27,84 ± 0,06	60,62 ± 0,25	6,78 ± 0,21	4,77 ± 0,09	—	—	—
Incorporada – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (Mo)	21,53 ± 0,60	62,03 ± 0,32	5,99 ± 0,71	4,45 ± 0,05	2,46 ± 0,05	—	—
Incorporada – NH <sub>4</sub> OH (Mo)	22,66 ± 0,34	62,03 ± 0,33	5,71 ± 0,83	3,05 ± 0,13	1,75 ± 0,09	—	—
Incorporada – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (W)	13,28 ± 0,24	57,94 ± 0,58	15,13 ± 0,83	5,95 ± 0,07	—	7,70 ± 0,21	—
Incorporada – NH <sub>4</sub> OH (W)	17,60 ± 0,31	58,55 ± 0,31	12,87 ± 0,72	5,92 ± 0,12	—	5,05 ± 0,06	—
Incorporada – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (Mo–W)	12,97 ± 0,49	59,10 ± 0,54	13,39 ± 0,92	6,97 ± 0,08	1,85 ± 0,05	5,72 ± 0,14	—
Incorporada – NH <sub>4</sub> OH (Mo–W)	17,97 ± 0,21	61,38 ± 0,79	9,80 ± 0,72	5,42 ± 0,17	1,09 ± 0,06	4,35 ± 0,19	—
Incorporada – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (Fe)	23,66 ± 0,22	60,75 ± 0,48	7,26 ± 0,57	7,94 ± 0,02	—	—	0,39 ± 0,07
Incorporada – NH <sub>4</sub> OH (Fe)	23,44 ± 0,23	61,84 ± 0,78	6,85 ± 0,70	7,20 ± 0,05	—	—	0,66 ± 0,06
Incorporada – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (Mo–Fe)	20,54 ± 0,54	61,12 ± 0,62	7,32 ± 1,28	7,90 ± 0,33	2,70 ± 0,13	—	0,42 ± 0,06
Incorporada – NH <sub>4</sub> OH (Mo–Fe)	22,82 ± 0,28	62,20 ± 0,68	5,37 ± 1,62	7,13 ± 0,45	1,44 ± 0,53	—	1,03 ± 0,15
Incorporada – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (W– Fe)	12,93 ± 0,21	57,30 ± 0,57	15,34 ± 0,53	6,55 ± 0,06	—	7,52 ± 0,13	0,36 ± 0,04
Incorporada – NH <sub>4</sub> OH (W–Fe)	16,10 ± 0,28	57,87 ± 0,31	14,16 ± 0,48	5,89 ± 0,21	—	5,14 ± 0,14	0,84 ± 0,08

Fonte: o próprio autor

No caso do molibdênio, tanto em meio ácido quanto básico, os valores de Ti e O permanecem elevados e próximos aos das amostras brancas, mas o Mo aparece em torno de 2,5% no ácido e 1,7% no básico. Esses valores confirmam uma incorporação efetiva, ainda que moderada, suficiente para indicar a presença do elemento na matriz.

O tungstênio apresentou resultados mais expressivos. Em meio ácido, o teor de Ti caiu para cerca de 13%, acompanhado de um aumento de C e da presença de W em torno de 7,7%. Em meio básico, o W aparece em 5%, também com redução de Ti. Esses valores sugerem que o tungstênio se integrou de forma significativa à camada, modificando sua composição e possivelmente suas propriedades elétricas.

Nas misturas Mo–W, observa-se a presença simultânea dos dois elementos, com W em torno de 5–6% e Mo em torno de 1–2%. Essa combinação indica que o tungstênio continua sendo o principal incorporante, enquanto o molibdênio aparece em menor proporção.

O ferro, por sua vez, aparece em valores muito baixos, sempre abaixo de 1%, tanto de maneira isolada quanto nas misturas. Esses níveis não são considerados como incorporação relevante, mas apenas como traços detectados.

Nas misturas Mo–Fe e W–Fe, os resultados confirmam esse padrão: Mo e W aparecem em proporções semelhantes às observadas quando incorporados isoladamente, enquanto o Fe permanece em níveis residuais.

Em resumo, os resultados mostram que o tungstênio foi o elemento com maior incorporação, seguido pelo molibdênio em proporções moderadas. O ferro aparece apenas em traços, sem relevância científica para caracterizar incorporação. Essa diferença de comportamento sugere que W e Mo podem alterar de forma significativa a composição e, conseqüentemente, influenciar as propriedades elétricas e morfológicas, enquanto o Fe deve ser considerado apenas como presença residual.

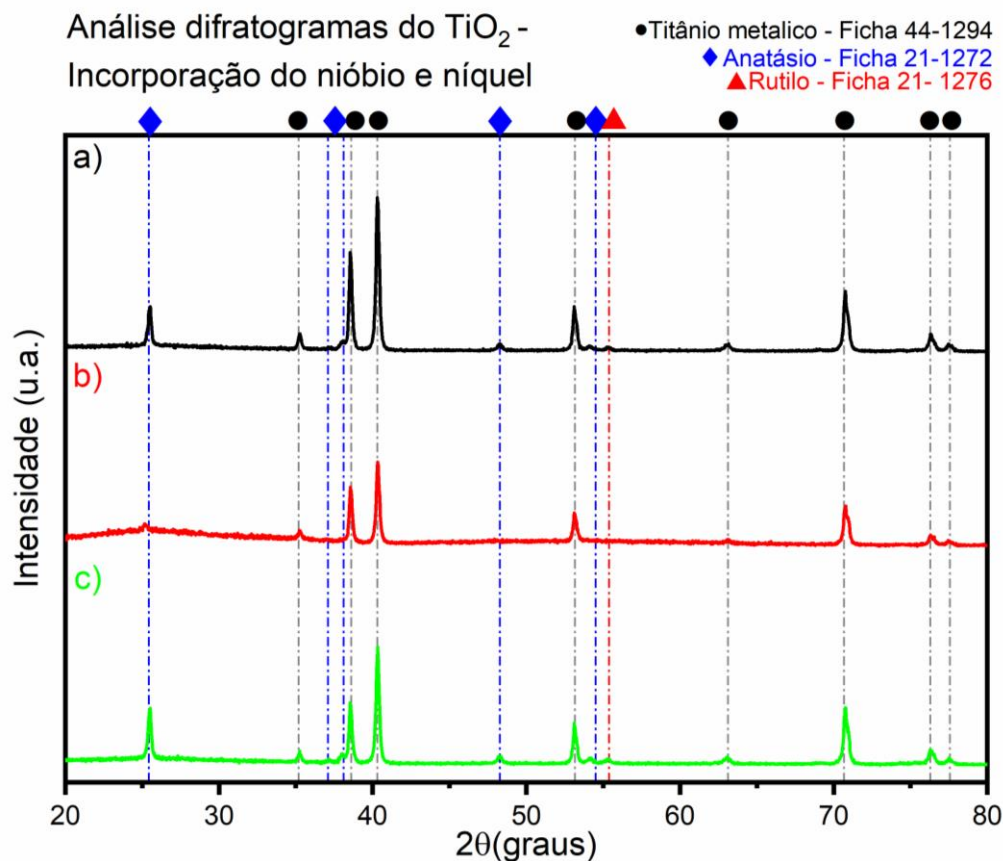
### **6.2.3. Análise da composição de fases (DRX – Difractometria de raios X).**

Nesta seção faremos as discussões em blocos, seguindo o mesmo padrão dos tópicos anteriores, primeiros vamos tratar nas amostras de único eletrólito, ácido para: Nb, Ni e básico para Cu. Posteriormente serão discutidas as amostras de eletrólito de natureza ácida e básica para cada elemento ou mistura.

Na Figura 25 – a) podemos notar que a presença das fases cristalinas de anatásio e rutilo, além de reflexões de titânio metálico provenientes do substrato. O pico de anatásio em  $\sim 25,3^\circ$  é bem definido e intenso, indicando uma boa cristalinidade da camada de  $\text{TiO}_2$  formada. Os picos de rutilo, embora menos intensos, também estão presentes, sugerindo que há coexistência das duas fases.

Quando comparamos com as amostras incorporadas, a branca serve como referência de cristalinidade, nesse caso, os picos são nítidos, estreitos e bem posicionados, sem sinais de amorficidade significativa. Isso reforça que, na ausência de incorporantes, o  $\text{TiO}_2$  cristaliza de forma adequada, mantendo a estrutura típica das fases conhecidas.

Figura 25 - Comparação dos difratogramas: (a) amostra branca em  $H_3PO_4$ ; (b) amostra incorporada com Nb em  $H_3PO_4$ ; (c) amostra incorporada com Ni em  $H_3PO_4$ .



Fonte: o próprio autor

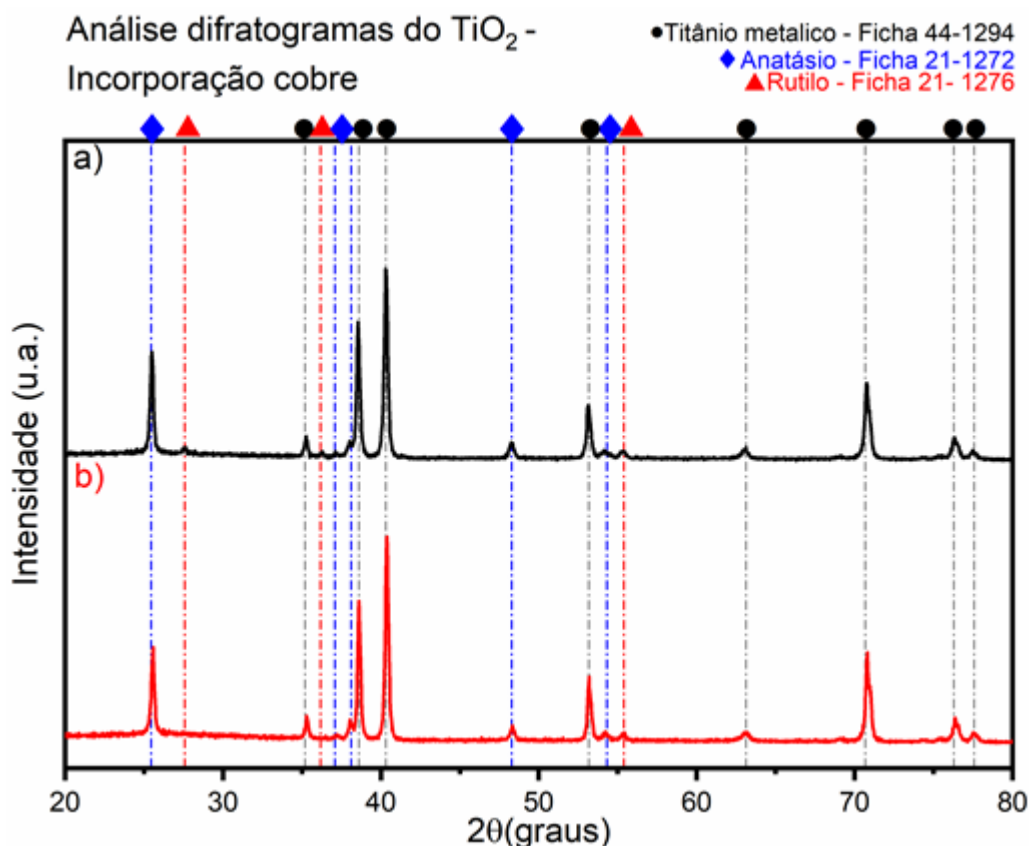
Na Figura 25 – b) podemos observar uma alteração marcante em relação ao branco. O pico característico do anatásio em  $\sim 25,3^\circ$  aparece visivelmente mais largo e achatado, indicando perda de ordem cristalina de longo alcance. O nióbio, portanto, atuou como inibidor da cristalização do  $TiO_2$ , favorecendo a formação de regiões amorfas. Esse efeito é reforçado pelo aumento da intensidade difusa entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$ , a chamada “barriga” da linha de base, típica de materiais amorfos. Os picos do substrato de Ti metálico ( $\sim 38^\circ$  e  $40^\circ$ ) ainda estão presentes, mas aparecem menos destacados em relação ao ruído, sugerindo que a camada amorfa Nb– $TiO_2$  interfere na difração e reduz a definição dessas reflexões. Além disso, há supressão clara de picos próximos a  $48^\circ$  e  $55^\circ$ , confirmando que o Nb promoveu desordem estrutural e diminuiu a cristalinidade global do filme.

Na Figura 25 – c) mostra que o pico de anatásio em  $\sim 25,3^\circ$  mantém-se nítido e intenso, muito semelhante ao branco, indicando que o níquel não suprimiu a cristalização dessa fase. Pelo contrário, a estrutura aparenta estar mais organizada do que na amostra com Nb. Entretanto, observa-se supressão de reflexões sutis próximas a  $48^\circ$  e  $55^\circ$ , associadas ao rutilo. Esse detalhe sugere que o Ni pode estar estabilizando a fase anatásio e dificultando a transição parcial para rutilo. Os picos de Ti metálico permanecem visíveis, sem alterações significativas, o que reforça a ideia de que a incorporação de Ni foi mínima e não modificou de forma robusta a cristalinidade, mas exerceu influência localizada sobre a fase rutilo.

Resumidamente podemos afirmar que o Nb atua como supressor da cristalinidade, reduzindo a intensidade dos picos de  $\text{TiO}_2$ , promovendo amorficidade e suprimindo reflexões importantes, especialmente em torno de  $48^\circ$  e  $55^\circ$ . O Ni, por sua vez, mantém o perfil cristalino do branco, preservando o anatásio e apenas atenuando discretamente os sinais de rutilo. Essa diferença reflete a maior incorporação do Nb, capaz de alterar profundamente a estrutura, enquanto o Ni aparece apenas em traços, com efeito secundário e localizado.

Na comparação entre os difratogramas de  $\text{TiO}_2$  da Figura 26 - a) produzidos em  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (branca) apresenta picos bem definidos de anatásio em  $\sim 25,3^\circ$ , além de reflexões de rutilo e do substrato de Ti metálico. Essa configuração indica uma boa cristalinidade, com coexistência das fases anatásio e rutilo.

Figura 26 - Comparação dos difratogramas: a) amostra branca de  $\text{TiO}_2$  (eletrólito  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e b) amostra de  $\text{TiO}_2$  com o Cu (eletrólito  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).



Fonte: o próprio autor

Na amostra da Figura 26 - b), incorporada com cobre, os picos principais de anatásio permanecem visíveis, mas há uma leve redução na intensidade e definição de algumas reflexões, especialmente próximas de  $48^\circ$  e  $55^\circ$ , associadas ao rutilo. Essa supressão discreta sugere que o Cu, mesmo em baixa concentração ( $\sim 1\%$  conforme EDS), pode ter influenciado a estabilidade da fase anatásio, dificultando parcialmente a transição para rutilo. Não há indícios de novos picos atribuíveis a óxidos de cobre, o que confirma que a incorporação foi mínima e não alterou de forma robusta a cristalinidade global.

Assim, o difratograma mostra que o  $\text{TiO}_2$  branco em  $\text{NH}_4\text{OH}$  possui estrutura cristalina bem definida, enquanto a amostra com Cu mantém a cristalinidade, mas apresenta supressão localizada de reflexões sutil de rutilo, próximo de  $27^\circ$  e  $36^\circ$  coerente com a incorporação discreta observada.

Em relação as frações de fases na Tabela 22, podemos observar que a amostra branca obtida em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  apresenta apenas anatásio ( $\sim 100\%$ ), sem reflexões de rutilo.

Isso indica uma cristalização limpa e estável, servindo como referência de cristalinidade para as amostras produzidas nesse eletrólito. Já a amostra com o nióbio incorporado mostrou-se totalmente amorfo, sem picos detectáveis. O Nb suprimiu completamente a cristalização do  $\text{TiO}_2$ , confirmando o papel de inibidor da cristalinidade. Esse resultado é coerente com a supressão observada nos difratogramas e com a maior amorficidade da camada.

Tabela 22 - Intensidades relativas e frações de fases cristalinas (anatásio/rutilo) das amostras de  $\text{TiO}_2$  com e sem incorporação de cério, obtidas em diferentes eletrólitos (grupo 1200 s)

Amostra / Eletrólito	I_A	I_R	Fração Anatásio (X_A)	Fração Rutilo (X_R)
Branca – $\text{H}_3\text{PO}_4$	680	–	~100%	~0%
Nb – $\text{H}_3\text{PO}_4$	–	–	Amorfo	Amorfo
Ni – $\text{H}_3\text{PO}_4$	758	–	~100%	~0%
Branca – $\text{NH}_4\text{OH}$	1136	144	91,10%	8,90%
Cu – $\text{NH}_4\text{OH}$	1060	–	~100%	~0%

Fonte: o próprio autor

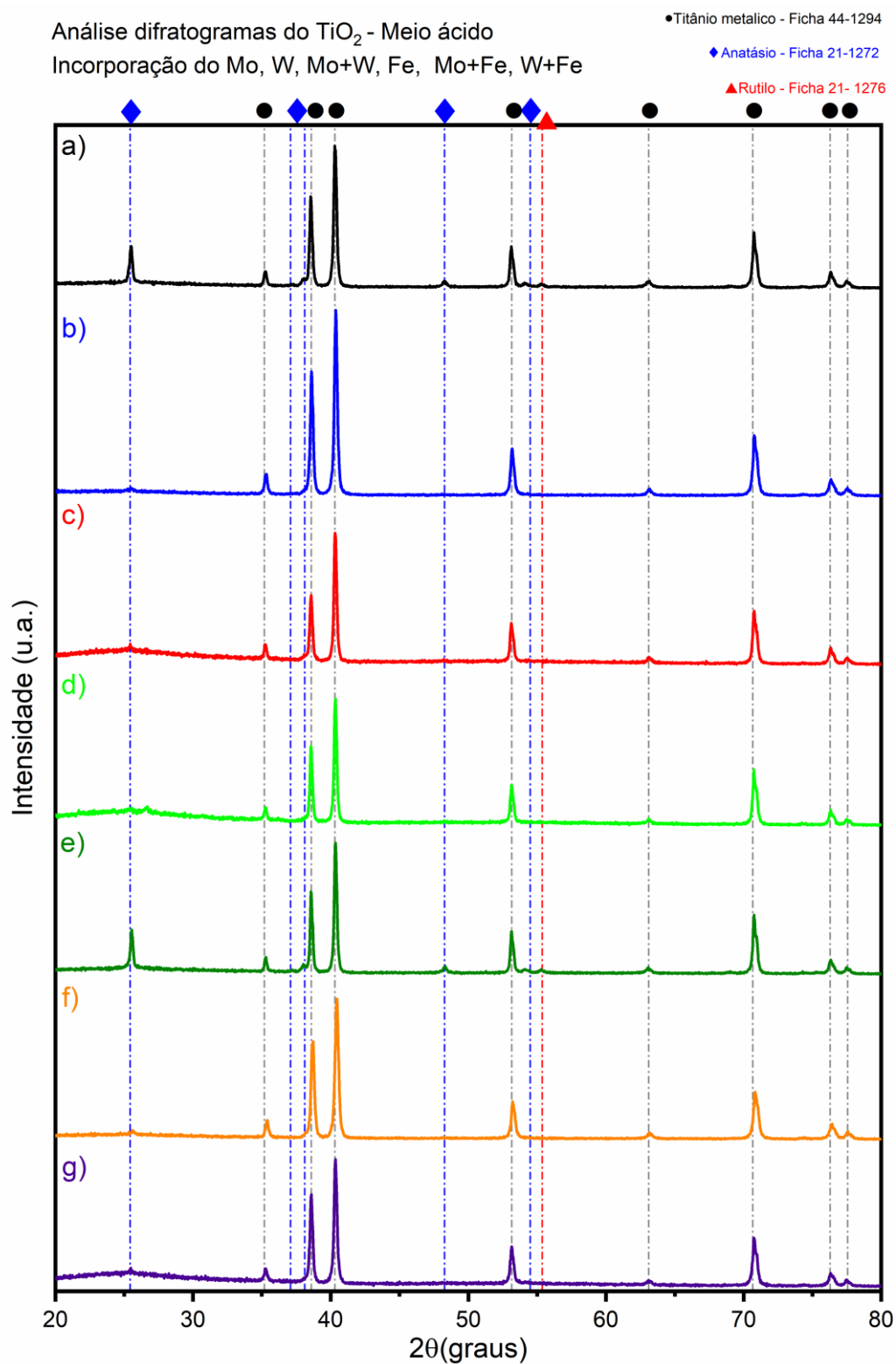
Na amostra com o níquel incorporado o anatásio se mantém em ~100%, sem rutilo. O Ni não comprometeu a cristalização, preservando a fase anatásio de forma semelhante ao branco. Isso mostra que o  $\text{TiO}_2$  acomoda bem o Ni, sem perda de ordem cristalina.

Quando analisamos a amostra branco obtida em  $\text{NH}_4\text{OH}$ , observa-se 91,1% de anatásio e 8,9% de rutilo. Diferente do branco em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , aqui há coexistência das duas fases, com predomínio de anatásio. Essa mistura anatásio–rutilo é típica de síntese em meio básico e serve como referência para avaliar o efeito do Cu.

Avançando para a análise da amostra contendo cobre, observamos apenas anatásio (~100%), sem rutilo. O Cu suprimiu a pequena fração de rutilo presente no branco, estabilizando a fase anatásio. Isso confirma que, mesmo em baixa incorporação, o Cu influenciou a distribuição de fases, favorecendo a manutenção de anatásio puro.

Para finalizar a discussão sobre as fases cristalinas das amostras restantes vamos tratar primeiro das amostras obtidas a partir do eletrólito ácido em solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . A Figura 27 detalha os difratogramas das amostras obtidas em eletrólito ácido.

Figura 27 - Comparação dos difratogramas de  $\text{TiO}_2$  obtidos em eletrólito de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : (a) amostra branca; (b) amostra incorporada com Mo; (c) amostra incorporada com W; (d) amostra incorporada com Mo+W; (e) amostra incorporada com Fe; (f) amostra incorporada com Mo+Fe; (g) amostra incorporada com W+Fe.



Fonte: o próprio autor

O difratograma da Figura 27 – a) mostra picos bem definidos de anatásio ( $\sim 25,3^\circ$ ) e reflexões discretas de rutilo, além de sinais intensos de Ti metálico do substrato.

Na Figura 27 – b), a incorporação de molibdênio provoca redução da intensidade e alargamento dos picos de anatásio, sugerindo início de desordem cristalina. Não há novos picos atribuíveis a óxidos de Mo, o que indica que o elemento se dispersa na matriz sem formar fase cristalina própria.

No difratograma da Figura 27 – c), o tungstênio gera maior alteração: os picos de anatásio aparecem mais largos e menos intensos, e há supressão parcial das reflexões próximas a  $48^\circ$  e  $55^\circ$  (rutilo). Esse comportamento evidencia que o W favorece amorficidade e dificulta a transição anatásio–rutilo, reduzindo a organização cristalina do filme. Na mistura Mo+W o difratograma da Figura 27 – d), apresenta o efeito mais marcante. O fundo entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$  torna-se elevado, formando uma “barriga” típica de materiais amorfos, e o pico de anatásio em  $\sim 25,3^\circ$  perde nitidez. Isso mostra que a combinação desses dois elementos juntos intensifica a desordem estrutural, promovendo amorficidade significativa.

No difratograma da Figura 27 – e), observa-se que a estrutura permanece semelhante ao branco, com anatásio predominante e reflexões discretas de rutilo. Os picos continuam bem definidos, confirmando que o Fe não influenciou na cristalinidade, muito provavelmente pela baixa concentração. Na Figura 11 – f), a combinação Mo+Fe apresenta anatásio predominante, mas com redução de intensidade e supressão parcial de reflexões de rutilo. Embora o Fe esteja presente, o Mo exerce maior influência, e o resultado é uma estrutura com sinais de desordem moderada, sem a mesma definição cristalina observada no branco e no Fe isolado.

Por fim, na Figura 27 – g), a mistura W+Fe mostra comportamento semelhante ao W isolado: supressão de picos de rutilo e alargamento dos picos de anatásio, indicando maior amorficidade. O Fe não altera significativamente esse padrão, permanecendo como residual e o W continua sendo o principal responsável pela modificação estrutural.

Na análise geral dos difratogramas de  $\text{TiO}_2$  obtidos em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , apenas a amostra branca e a amostra com Fe isolado conservaram de fato a cristalinidade, com picos bem definidos de anatásio e reflexões discretas de rutilo. As demais amostras apresentaram sinais de desordem estrutural, com alargamento de picos, redução de intensidade e aumento do fundo difuso, indicando diferentes graus de amorficidade.

O molibdênio e o tungstênio isolados já introduzem desordem, e sua combinação (Mo+W) intensifica esse efeito, promovendo amorficidade acentuada.

A partir desse ponto iremos tratar das amostras tratada em meio básico em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e contrastar as principais semelhanças e diferenças na composição de fase e frações de fase.

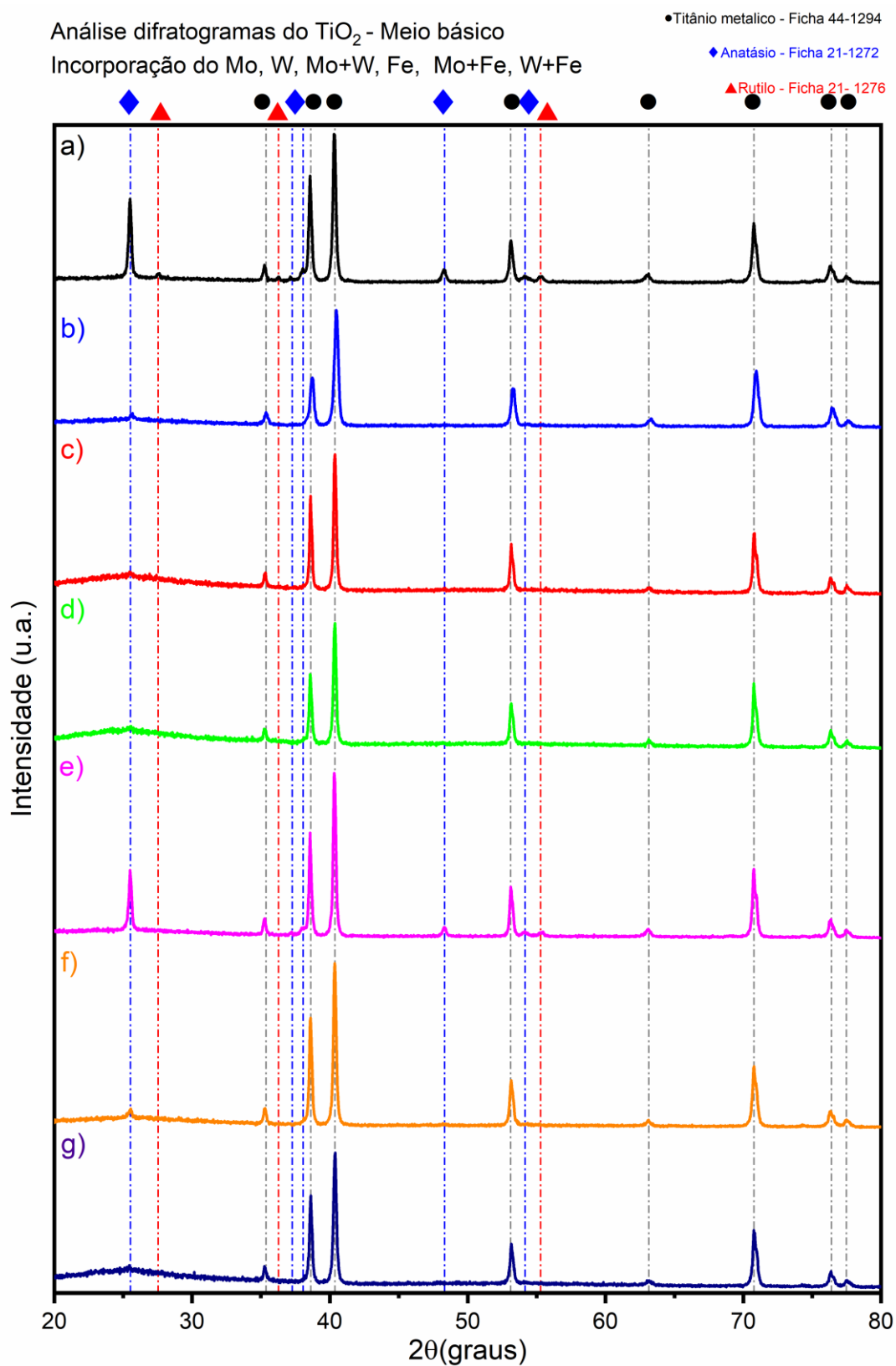
Na análise dos difratogramas de  $\text{TiO}_2$  obtidos em meio básico ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), a amostra da Figura 28 – a) branca apresenta picos bem definidos de anatásio em  $\sim 25,3^\circ$ , além de reflexões discretas de rutilo e sinais de Ti metálico do substrato. Já na Figura 28 – b), com incorporação de molibdênio, observa-se apenas um resquício de pico próximo a  $25^\circ$ , sem definição clara. Isso indica que o Mo não conseguiu manter a cristalinidade, resultando em uma estrutura predominantemente amorfa, com apenas traços de anatásio. Na Figura 28 – c), o tungstênio provoca maior alteração: os picos de anatásio aparecem muito alargados e pouco intensos, e há supressão das reflexões de rutilo. Esse comportamento mostra que o W favorece fortemente a amorficidade, dificultando a organização cristalina do  $\text{TiO}_2$ .

No difratograma da Figura 28 – d), a mistura Mo+W intensifica ainda mais esse efeito. O fundo entre  $20^\circ$  e  $30^\circ$  torna-se elevado, formando uma “barriga” típica de materiais amorfos, e o pico de anatásio em  $\sim 25,3^\circ$  perde nitidez quase por completo. Essa combinação é a que mais compromete a cristalinidade, promovendo uma estrutura essencialmente amorfa.

Na Figura 28 – e), referente ao ferro, a estrutura permanece semelhante ao branco, com anatásio predominante e reflexões discretas de rutilo. Os picos continuam bem definidos, confirmando que essa é a única amostra, além do branco, que pode ser considerada verdadeiramente cristalina. É importante destacar que o EDS mostrou concentrações muito baixas de Fe, ou seja, menor que 1%, por isso, o difratograma reflete essencialmente o comportamento do branco, sem interferência significativa do incorporante.

Figura 28 - Comparação dos difratogramas de  $\text{TiO}_2$  preparados em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ : (a) amostra branca; (b) amostra incorporada com Mo; (c) amostra incorporada com W; (d) amostra incorporada com

Mo+W; (e) amostra incorporada com Fe; (f) amostra incorporada com Mo+Fe; (g) amostra incorporada com W+Fe.



Fonte: o próprio autor

Na Figura 28 – f), a mistura Mo+Fe apresenta anatásio predominante, mas com redução de intensidade e supressão parcial de reflexões de rutilo. O Mo exerce maior influência, e o resultado é uma estrutura com sinais de desordem moderada, sem a mesma definição cristalina observada no branco.

Já na Figura 28 – g), a mistura W+Fe mostra comportamento semelhante ao W isolado: supressão de picos de rutilo e alargamento dos picos de anatásio, indicando maior amorficidade. O Fe também não altera significativamente esse padrão, permanecendo como residual e o W continua sendo o principal responsável pela modificação estrutural.

Portanto, no meio básico de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , apenas a amostra branca e a amostra que deveria conter o Fe conservaram picos cristalinos bem definidos. No caso do Fe isso ocorreu não por compatibilidade com a rede, mas porque sua concentração foi insignificante para provocar qualquer alteração estrutural. As demais amostras apresentaram sinais de desordem, com alargamento de picos, redução de intensidade e aumento do fundo difuso, indicando diferentes graus de amorficidade. O molibdênio e o tungstênio isolados já introduzem desordem, e sua combinação (Mo+W) intensifica esse efeito, promovendo amorficidade acentuada.

Agora vamos discutir as frações de fases das amostras que obtiveram cristalinidade, destacando a proporção relativa entre anatásio e rutilo em cada condição de síntese. Essa análise é fundamental porque permite compreender não apenas a presença ou ausência de ordem estrutural, mas também a estabilidade das fases cristalinas formadas em diferentes eletrólitos e com distintos incorporantes. A quantificação das fases fornece evidências adicionais sobre o papel de cada elemento na organização da rede do  $\text{TiO}_2$ , complementando os resultados obtidos pelos difratogramas e pela técnica de Scherrer.

A análise das frações de anatásio e rutilo confirma de forma quantitativa aquilo que já havia sido observado nos difratogramas. A amostra branca em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  apresentou 100% de anatásio, sem reflexões de rutilo, funcionando como referência cristalina. Já o branco em  $\text{NH}_4\text{OH}$  mostrou uma pequena fração de rutilo (8,9%), mantendo ainda o anatásio como fase predominante (91,1%).

Tabela 23 - Intensidades relativas e frações de fases cristalinas (anatásio/rutilo) das amostras de TiO<sub>2</sub> com e sem incorporação vários elementos, obtidas em diferentes eletrólitos (grupo 1200 s).

<b>Amostra / Eletrólito</b>	<b>LA</b>	<b>LR</b>	<b>Fração Anatásio</b>	<b>Fração Rutilo</b>
Branco – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	680	–	100%	0%
Branco – NH <sub>4</sub> OH	1136	144	91,1%	8,9%
Mo – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	150	–	100%	0%
Mo – NH <sub>4</sub> OH	–	–	Amorfo	Amorfo
W – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	–	–	Amorfo	Amorfo
W – NH <sub>4</sub> OH	–	–	Amorfo	Amorfo
Mo+Fe – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	–	–	Amorfo	Amorfo
Mo+Fe – NH <sub>4</sub> OH	–	–	Amorfo	Amorfo
W+Fe – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	–	–	Amorfo	Amorfo
W+Fe – NH <sub>4</sub> OH	–	–	Amorfo	Amorfo
Fe – H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	738	–	100%	0%
Fe – NH <sub>4</sub> OH	914	–	100%	0%

Fonte: o próprio autor

Entre os incorporantes, a fração de fase do molibdênio em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ainda que em baixa intensidade, manteve um pequeno sinal de cristalinidade, sendo está 100% de anatásio, mas em NH<sub>4</sub>OH não apresentou picos definidos, sendo classificado como amorfo. O tungstênio, tanto em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> quanto em NH<sub>4</sub>OH, resultou em amostras amorfas, confirmando sua tendência de induzir desordem estrutural. As combinações Mo+Fe, Mo+W e W+Fe também foram classificadas como amorfas em ambos os eletrólitos, com exceção do Fe isolado.

A amostra de TiO<sub>2</sub> contendo ferro, muito provavelmente pela baixa concentração de ferro, foi a única amostra que se manteve a cristalinidade plena em ambos os meios.

Resumindo, os resultados das frações de fases reforçam que o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> favorece a formação de anatásio puro, enquanto o NH<sub>4</sub>OH permite a coexistência de pequenas quantidades de rutilo. O molibdênio e o tungstênio, isolados ou combinados, induzem amorficidade.

#### 6.2.4. Análise da estimativa do tamanho de cristalito

Tabela 24 - Estimativa do tamanho médio de cristalito das amostras de  $\text{TiO}_2$  com vários elementos e algumas combinações, obtidas em alguns casos em eletrólito único e na maioria em dois tipos de eletrólitos (grupo 1200 s).

<b>Amostra / Eletrólito</b>	<b>Diâmetro (nm)</b>
Branco – $\text{H}_3\text{PO}_4$	29
Branco – $\text{NH}_4\text{OH}$	32
Nb – $\text{H}_3\text{PO}_4$	Amorfo
Ni – $\text{H}_3\text{PO}_4$	37
Cu – $\text{NH}_4\text{OH}$	42
Mo – $\text{H}_3\text{PO}_4$	31
Mo – $\text{NH}_4\text{OH}$	Amorfo
W – $\text{H}_3\text{PO}_4$	Amorfo
W – $\text{NH}_4\text{OH}$	Amorfo
Mo+W – $\text{H}_3\text{PO}_4$	Amorfo
Mo+W – $\text{NH}_4\text{OH}$	Amorfo
Mo+Fe – $\text{H}_3\text{PO}_4$	Amorfo
Mo+Fe – $\text{NH}_4\text{OH}$	Amorfo
W+Fe – $\text{H}_3\text{PO}_4$	28
W+Fe – $\text{NH}_4\text{OH}$	Amorfo
Fe – $\text{H}_3\text{PO}_4$	46
Fe – $\text{NH}_4\text{OH}$	35

Fonte: o próprio autor

A análise dos difratogramas de  $\text{TiO}_2$  obtidos em diferentes eletrólitos mostra que a cristalinidade foi fortemente dependente tanto do meio quanto dos incorporantes utilizados. Em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , apenas a amostra branca e a amostra contendo Fe, apresentaram picos cristalinos bem definidos, enquanto as demais revelaram diferentes graus de desordem estrutural. O molibdênio e o tungstênio isolados já induziram alargamento e redução de intensidade dos picos de anatásio, e sua combinação (Mo+W) intensificou esse efeito, promovendo amorficidade acentuada. O ferro, por outro lado, não se incorporou de forma significativa, mas por estar presente em concentrações muito baixas manteve não afetou o padrão cristalino do branco, não interferindo na rede.

Em meio básico de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , o comportamento foi ainda mais crítico: novamente apenas o branco e a amostra contendo Fe em baixa quantidade conservaram picos cristalinos, enquanto que Mo, W e suas combinações resultaram em estruturas essencialmente amorfas. O Mo apresentou apenas um resquício de anatásio próximo

a 25°, insuficiente para caracterizar cristalinidade plena e o W mostrou forte supressão de reflexões, confirmando sua tendência de favorecer amorficidade.

Os cálculos disponibilizados na Tabela 24 são obtidos pela equação de Scherrer e reforçam essas observações. Em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , o branco apresentou cristalitos de cerca de 29 nm, enquanto que a amostra contendo o Fe residual alcançou os maiores valores, em torno de 46 nm, indicando maior crescimento cristalino. O Ni e o Cu mantiveram dimensões intermediárias (37–42 nm), preservando a cristalinidade sem grandes alterações. O Mo reduziu o tamanho dos cristalitos para 31 nm, e a combinação W+Fe resultou em cristalitos ainda menores, de aproximadamente 28 nm, sugerindo limitação do crescimento cristalino. Em  $\text{NH}_4\text{OH}$ , o branco apresentou cristalitos de 32 nm e a amostra contendo o Fe cerca de 35 nm, mas as demais amostras foram classificadas como amorfas, confirmando que esse eletrólito favorece desordem estrutural.

Então os resultados mostram que o eletrólito de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  favorece a formação de cristalitos maiores e mais definidos, enquanto o meio básico de  $\text{NH}_4\text{OH}$  tende a gerar estruturas amorfas ou cristalitos de menor dimensão. Entre os incorporantes, o níquel e o cobre preservaram a cristalinidade em tamanhos intermediários, o molibdênio e o tungstênio reduziram o crescimento cristalino e promoveram desordem, e amostra contendo o ferro residual foi a única que manteve cristalitos significativamente maiores, embora sua presença em  $\text{NH}_4\text{OH}$  não tenha sido suficiente para garantir a mesma definição observada em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

A análise comparativa dos difratogramas de  $\text{TiO}_2$  obtidos em diferentes eletrólitos e com distintos incorporantes evidencia comportamentos bastante contrastantes quanto à cristalinidade e ao tamanho médio dos cristalitos. No grupo das amostras de eletrólito de natureza única, na amostra contendo o Nb, observou-se completa amorficidade, sem picos definidos, confirmando que esse elemento dificulta fortemente a organização da rede cristalina. O Ni, por sua vez, preservou o anatásio com boa definição, resultando em cristalitos de aproximadamente 37 nm em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , o que demonstra sua compatibilidade com a estrutura. O Cu em  $\text{NH}_4\text{OH}$  também manteve a cristalinidade, com cristalitos de cerca de 42 nm, além de suprimir reflexões de rutilo, estabilizando a fase anatásio.

No grupo das amostras obtidas em duas naturezas de eletrólitos (ácidos e básicos), as amostras contendo Mo e W, tiveram resultados mais críticos. Em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,

o Mo isolado gerou cristalitos pequenos (~31 nm), indicando que sua presença limita o crescimento cristalino. O W, tanto isolado quanto em combinação com Mo, promoveu forte amorficidade, com supressão de picos e aumento do fundo difuso, confirmando sua tendência de desordenar a rede. A associação Mo+W intensificou esse efeito, levando a estruturas essencialmente amorfas. Em  $\text{NH}_4\text{OH}$ , o comportamento foi ainda mais acentuado: Mo, W e suas combinações não apresentaram picos definidos, sendo classificados como amorfos.

A amostra contendo Fe apresentou um comportamento muito parecido com o branco. Em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , foi a única amostra, além do branco, a manter cristalinidade, com picos bem definidos de anatásio e cristalitos significativamente maiores (~46 nm). Em  $\text{NH}_4\text{OH}$ , também preservou cristalinidade, mas com cristalitos menores (~35 nm), mostrando que o eletrólito básico limita o crescimento da fase cristalina. Nas combinações com Mo e W, entretanto, a amostra contendo Fe residual, não conseguiu compensar o efeito desordenador desses elementos, e as amostras foram classificadas como amorfas, exceto no caso de W+Fe em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que apresentou cristalitos pequenos (~28 nm).

De forma integrada, os resultados da técnica de Scherrer confirmam que o eletrólito de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  favorece a formação de cristalitos maiores e mais definidos, enquanto o meio básico de  $\text{NH}_4\text{OH}$  tende a gerar estruturas amorfas ou cristalitos de menor dimensão. Entre os incorporantes, o Nb e as combinações Mo+W mostraram-se incompatíveis com a rede cristalina, levando à amorficidade. O Ni e o Cu preservaram a cristalinidade em tamanhos intermediários, o Mo reduziu o crescimento cristalino, o W promoveu desordem acentuada e a amostra contendo o Fe residual foi a única capaz de manter cristalitos significativamente maiores, embora sua presença em  $\text{NH}_4\text{OH}$  não tenha sido suficiente para garantir a mesma definição observada em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Assim, a discussão geral evidencia que a estabilidade estrutural do  $\text{TiO}_2$  depende fortemente da natureza do eletrólito e do incorporante utilizado. O  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mostrou-se mais favorável à cristalização, enquanto o  $\text{NH}_4\text{OH}$  induziu amorficidade. Entre os elementos testados, o Mo e W isolados ou combinados, foram os principais responsáveis pela perda de ordem estrutural.

### 6.2.5. Caracterização das propriedades ópticas.

Nesta seção continuaremos discutindo o resultado do restante das amostras, focando nas análises das propriedades ópticas de reflectância difusa e também a estimativa de band gap pela função de Kubelka-Munk e o método de Tauc.

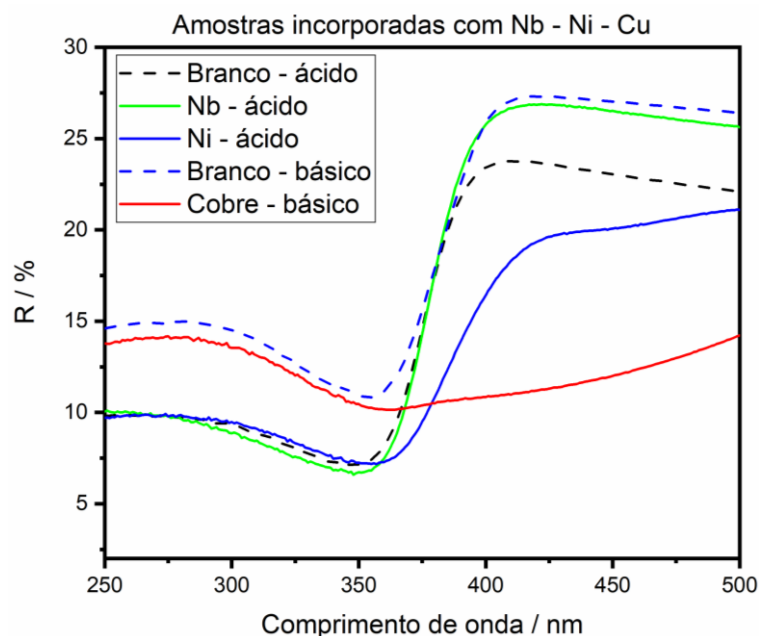
#### 6.2.5.1. Análises das propriedades ópticas de reflectância difusa.

A análise das curvas de reflectância da Figura 29 evidencia diferenças significativas entre os eletrólitos e os incorporantes utilizados. As amostras brancas apresentaram mínimos de reflectância em torno de 347 nm para  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e 355 nm para  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se destacando como referência para a comparação. O comportamento das amostras incorporadas mostra que os comprimentos de onda dos mínimos variam pouco entre os diferentes elementos, mas a forma das curvas revela nuances importantes.

No grupo Nb, Ni e Cu, os resultados também são consistentes: o Nb em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  apresentou mínimo em 351 nm, enquanto o Ni em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ficou em 355 nm, ambos muito próximos ao branco. O Cu em  $\text{NH}_4\text{OH}$ , por outro lado, apresentou mínimo mais deslocado (364 nm), sugerindo maior interação com a radiação incidente e possível influência da espessura ou densidade do filme.

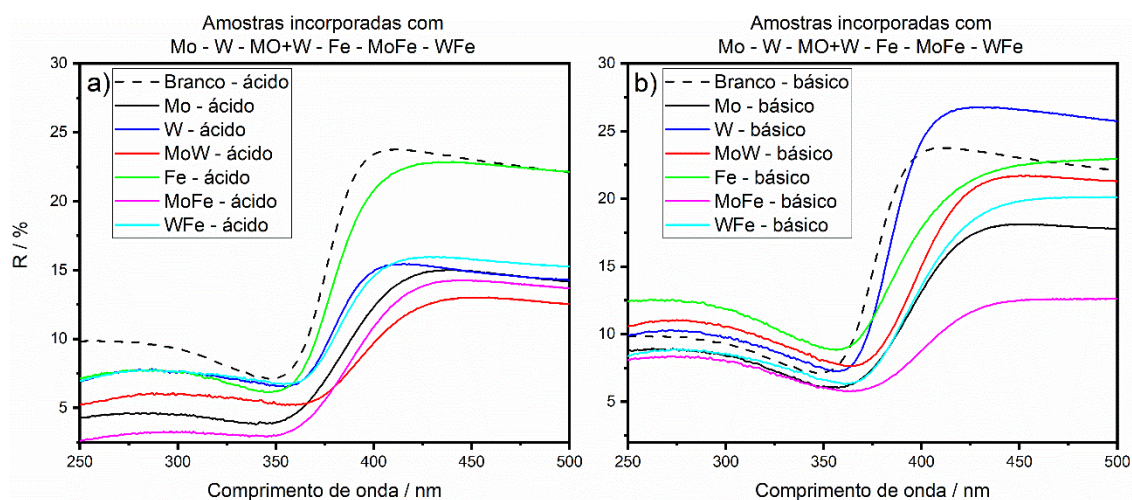
Os gráficos de reflectância confirmam essas tendências: em meio ácido, as curvas se mantêm próximas entre si, com pequenas variações, enquanto em meio básico há maior dispersão, especialmente para Cu e Mo+Fe (apresentado na Figura 30), que apresentam mínimos deslocados para comprimentos de onda mais altos. Essa diferença entre eletrólitos reforça que o  $\text{NH}_4\text{OH}$  tende a gerar filmes mais desordenados, com maior espalhamento da luz, enquanto o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  favorece superfícies mais organizadas e respostas ópticas mais homogêneas.

Figura 29 - Curvas de refletância difusa das amostras de  $\text{TiO}_2$  anodizadas por PEO em eletrólito ácido com incorporantes Nb, Ni e seu respectivo branco. Além das amostras anodizadas em eletrólito básico com o cobre e seu respectivo branco.



Fonte: o próprio autor

Figura 30 - Curvas de refletância difusa das amostras de  $\text{TiO}_2$  anodizadas por PEO em eletrólito ácido e básico com incorporantes Mo, W, Mo+W, Fe, MO+Fe, W+Fe seus respectivos brancos.



Fonte: o próprio autor

No grupo Mo e W, tanto isolados quanto combinados, observa-se que os mínimos permanecem próximos aos do branco, mas as curvas apresentam deslocamentos sutis e alterações na intensidade, sugerindo que esses elementos não modificam fortemente a resposta óptica, embora induzam amorficidade estrutural. A

associação Mo+W e Mo+Fe em  $\text{NH}_4\text{OH}$  apresentou mínimos em comprimentos de onda ligeiramente mais elevados (363–366 nm), indicando maior dispersão da luz e possível aumento da desordem superficial.

O ferro isolado mostrou comportamento estável, com mínimos próximos ao branco (345 nm em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e 356 nm em  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), confirmando que sua baixa incorporação não altera significativamente a posição espectral da reflectância. Já a combinação W+Fe manteve valores intermediários (354–360 nm), reforçando que o W continua sendo o principal agente de modificação estrutural e óptica.

É importante destacar que os comprimentos de onda próximos de 400 nm estão no limite da região visível. Assim, amostras que apresentam deslocamento dos mínimos para essa faixa podem interagir de forma mais efetiva com a luz visível, ampliando seu potencial em aplicações fotocatalíticas e ópticas, conforme descrito na literatura <sup>93; 94</sup>.

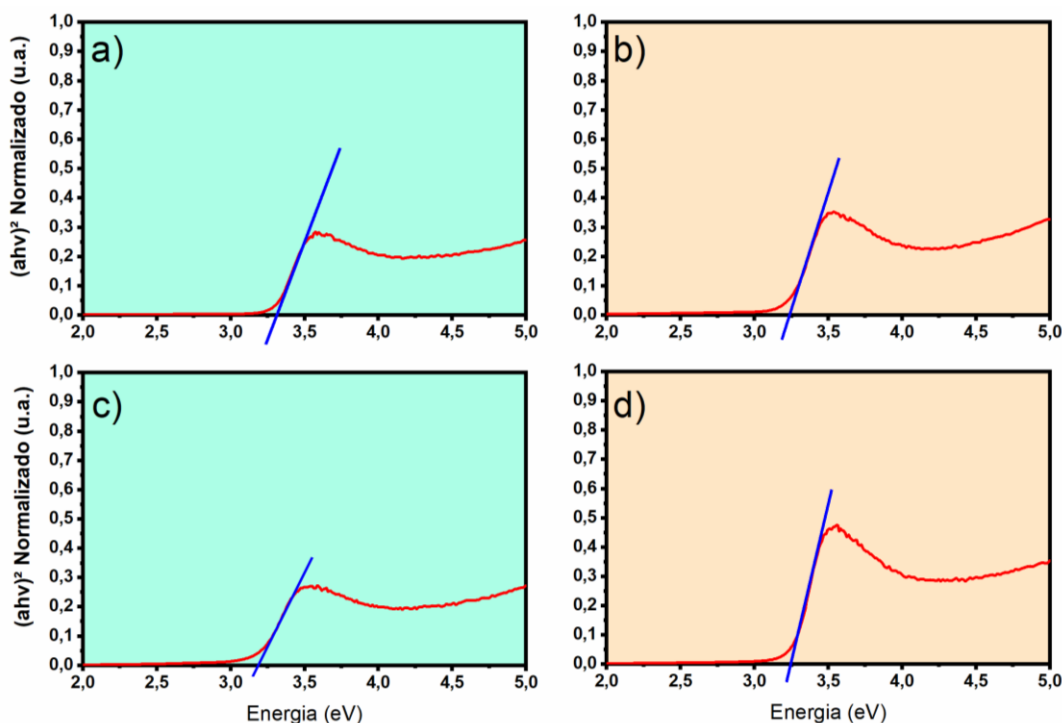
#### 6.2.5.2. Determinação de band gap pela função de Kubelka-Munk e o método de Tauc.

A análise dos gráficos de Tauc permite estimar a energia de band gap óptico das amostras, fornecendo informações sobre a transição eletrônica fundamental e a interação dos incorporantes com a rede cristalina do  $\text{TiO}_2$ . As amostras brancas apresentaram valores próximos ao esperado para o anatásio puro, em torno de 3,2 eV, confirmando que o eletrólito influencia pouco a posição da borda de absorção. O branco em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mostrou transição nítida, enquanto o branco em  $\text{NH}_4\text{OH}$  apresentou leve deslocamento, sugerindo maior desordem estrutural e a presença de pequenas frações de rutilo.

A amostra incorporada com Ni em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  conforme pode ser observado na Figura 31 manteve comportamento semelhante, com valores próximos ao branco e sem deslocamento significativo. A curva, no entanto, mostra uma transição mais suave, indicando que o Ni também introduz pequenas alterações na estrutura eletrônica, mas sem impacto direto na posição da borda de absorção.

A amostra de Nb em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , não teve comportamento cristalino, não sendo possível a detecção de picos tanto de anatásio quanto de rutilo, não sendo possível a estimativa por Kubelka Munk.

Figura 31 - Gráficos de Tauc utilizados para estimativa do band gap das amostras de TiO<sub>2</sub>: (a) amostra branca em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; (b) amostra branca em NH<sub>4</sub>OH; (c) amostra Nb + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; (d) amostra Cu + NH<sub>4</sub>OH e (e) amostra Ni + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



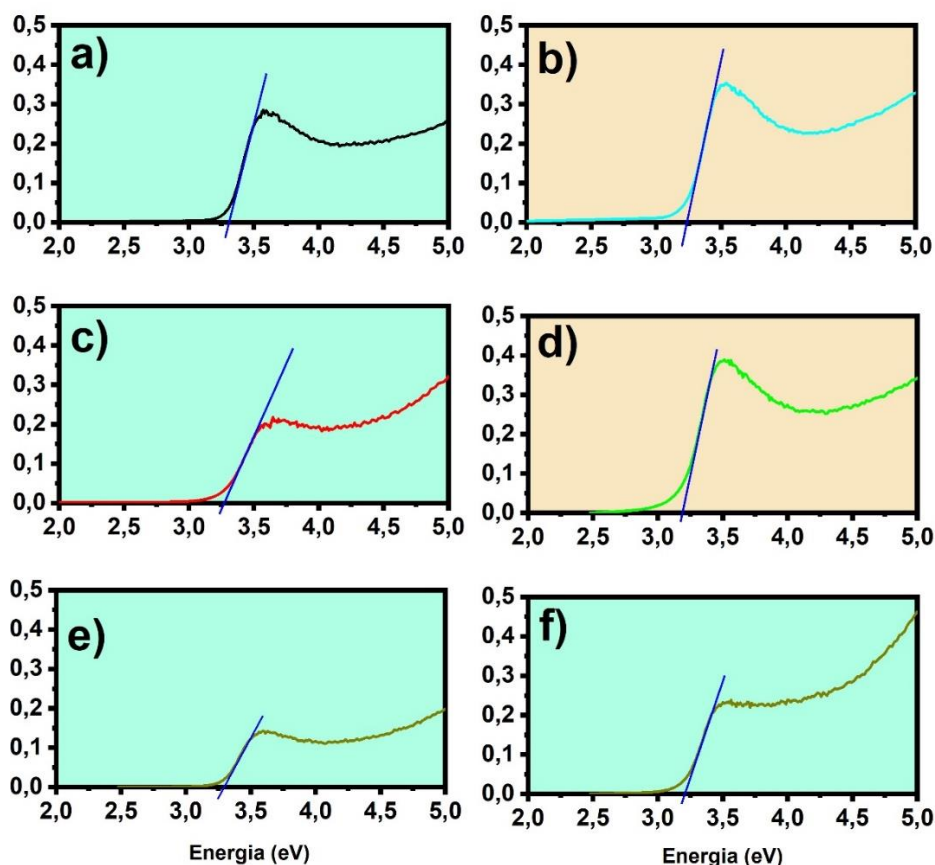
Fonte: o próprio autor

O Cu em NH<sub>4</sub>OH apresentou também o mesmo valor de band gap que o branco em NH<sub>4</sub>OH, mostrando que não houve redução significativa da energia de transição, isso pode ter ocorrido pela baixíssima incorporação do cobre na matriz de titânia. A diferença está na forma da curva de Tauc, que no caso do Cu apresenta uma inclinação distinta e uma transição mais evidente. Isso sugere que o Cu influencia a densidade de estados próximos à borda, sem alterar o valor global do band gap. Essa modificação pode favorecer absorção em regiões próximas ao visível, mesmo que o valor estimado permaneça em torno de 3,2 eV.

Portanto, os resultados mostram que os incorporantes Ni e Cu não modificam de forma expressiva o valor do band gap, que permanece próximo ao anatásio puro. O que se observa são diferenças sutis na forma das curvas de Tauc, que refletem alterações na densidade de estados eletrônicos e na interação com a radiação.

Observando os gráficos da Figura 32, nota-se que os pontos de intersecção das extrapolações lineares com o eixo das abscissas se concentram em torno de 3,2 eV, valor característico da fase anatásio.

Figura 32 - Gráficos de Tauc utilizados para estimativa do band gap das amostras de  $\text{TiO}_2$ : (a) amostra branca em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (b) amostra branca em  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; (c) amostra Mo +  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (d) amostra Fe +  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; (e) amostra Fe +  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (f) amostra W +  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



Fonte: o próprio autor

A amostra branca em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (a) apresenta uma curva bem definida, com transição nítida, confirmando a referência cristalina. O branco em  $\text{NH}_4\text{OH}$  (b) mantém praticamente o mesmo valor de band gap, mas a curva mostra maior difusão, coerente com a presença de desordem estrutural e pequenas frações de rutilo. A amostra Mo em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (c) também apresenta intersecção próxima de 3,2 eV, sem deslocamento significativo, indicando que o molibdênio não altera a energia da transição fundamental. O Fe em  $\text{NH}_4\text{OH}$  da amostra (d) e o Fe em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  da amostra (e) mantiveram os valores idênticos ao branco, reforçando que a baixa quantidade de ferro isolado não modifica o band gap, embora a forma das curvas sugira pequenas variações na densidade de estados eletrônicos. Por fim, o W em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  da amostra (f) mostra novamente um valor próximo ao anatásio, mas com curva menos definida, evidenciando que o tungstênio induz desordem sem deslocar a borda de absorção.

Os resultados confirmam que todos os incorporantes avaliados mantêm o band gap em torno de 3,2 eV, sem reduções significativas. As diferenças aparecem principalmente na forma das curvas de Tauc, que revelam maior ou menor organização estrutural conforme o eletrólito e o elemento incorporado. Além disso, vale destacar que esse valor corresponde a comprimentos de onda próximos de 390–400 nm, ou seja, no limite da região visível, o que confere às amostras potencial para absorver radiação solar e atuar em processos fotocatalíticos.

#### **6.2.6. Caracterização Morfológica e análise da distribuição das áreas dos poros.**

A análise morfológica por MEV, complementada pela quantificação via ImageJ, confirma que a porosidade foi alcançada em todas as amostras, inclusive nas brancas, garantindo que as amostras possuem elevada área superficial, conforme pode ser vista na Figura 33.

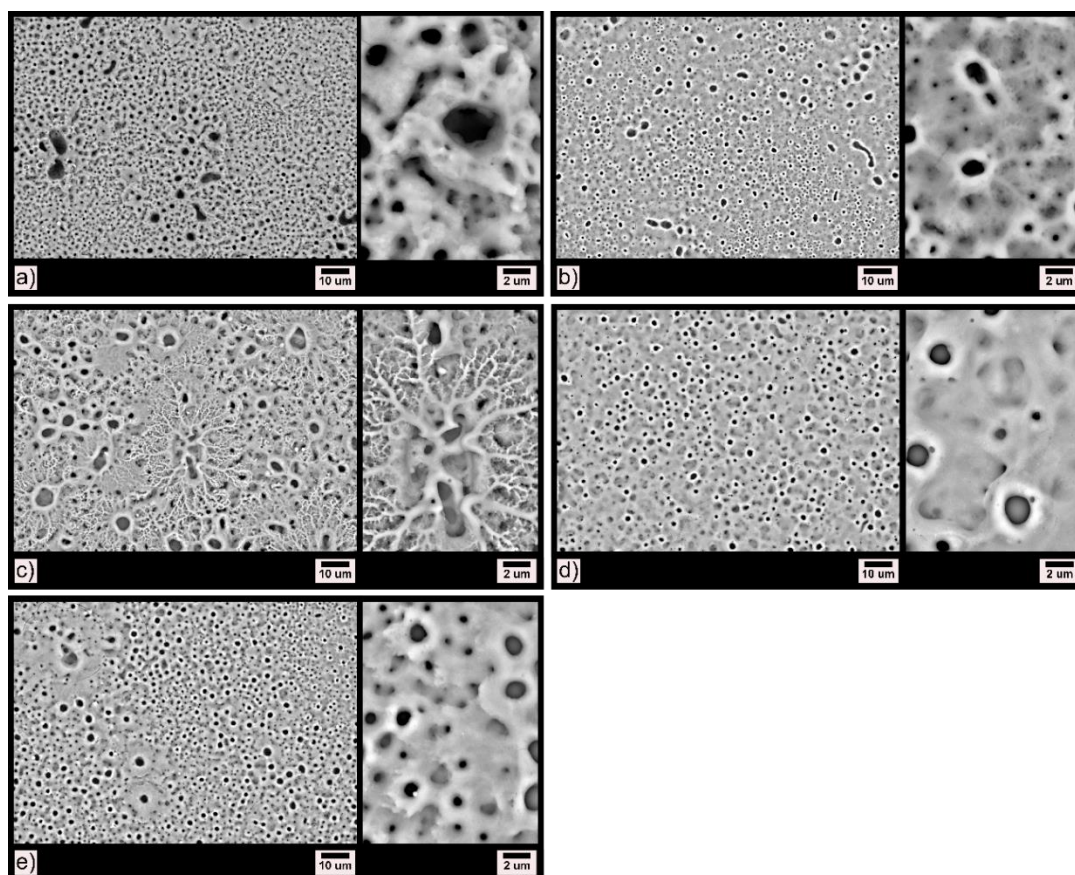
As micrografias obtidas por MEV da Figura 33, mostram que a morfologia dos filmes de  $\text{TiO}_2$  formados por PEO variou significativamente conforme o tipo de eletrólito e o incorporante utilizado em cada experimento. Essa variação está intimamente ligada ao comportamento das curvas cronopotenciométricas da Figura 22, que representam a evolução da tensão e da temperatura do eletrólito ao longo do tempo de anodização.

Durante o processo de PEO, a camada barreira dielétrica inicial atua como uma resistência ao fluxo de corrente. O momento em que ocorre a ruptura dessa camada está identificado nas curvas como o ponto de inflexão ou “V ruptura”, marcando o início das descargas de plasma que são responsáveis pela formação dos poros. Deste modo, quanto maior o tempo para ocorrer a ruptura, maior tende a ser a espessura da camada barreira e, por sua vez, mais energia é acumulada antes da formação dos canais de descarga.

A diferença de tempo entre as rupturas se reflete diretamente na morfologia, para o caso das amostras da Figura 33, onde as amostras com ruptura mais tardia (como as obtidas em meio ácido,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) apresentam poros maiores e mais heterogêneos, indicando descargas mais intensas e localizadas. Já as amostras com ruptura precoce

(como as obtidas em meio básico,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) exibem poros menores e mais uniformes, resultado de descargas mais suaves e dispersas pela amostra.

Figura 33 – Micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas com PEO em diferentes eletrólitos e incorporantes (a) amostra branca em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (b) amostra branca em  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; (c) amostra Nb +  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (d) amostra Cu +  $\text{NH}_4\text{OH}$  e (e) amostra Ni +  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



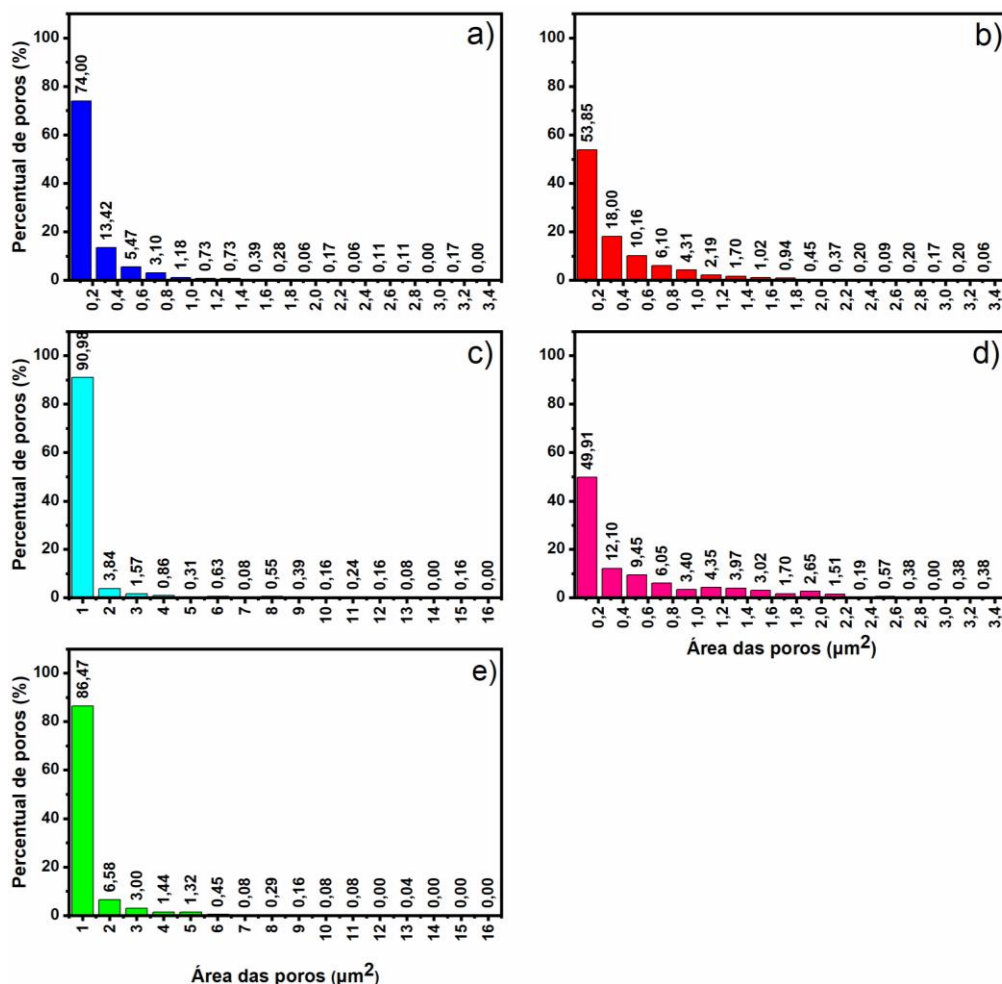
Fonte: o

próprio autor

Os gráficos de distribuição das áreas dos poros mostrados na Figura 34, confirmam essa tendência.

Nas amostras tratadas em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , observa-se predominância de poros com áreas médias entre 1 e  $2 \mu\text{m}^2$ , com maior dispersão e presença de poros de maior dimensão. Essa distribuição ampla reflete o caráter mais energético das descargas após a ruptura da camada barreira espessa. Já nas amostras obtidas em  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a distribuição se concentra em torno de  $0,2 \mu\text{m}^2$ , indicando uma superfície mais homogênea e compacta, associada à ruptura precoce e menor energia de descarga.

Figura 34 – Gráficos de distribuição das áreas dos poros, calculadas das micrografias correspondentes das amostras de TiO<sub>2</sub> obtidas com PEO em diferentes eletrólitos e incorporantes (a) amostra branca em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; (b) amostra branca em NH<sub>4</sub>OH; (c) amostra Nb + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; (d) amostra Cu + NH<sub>4</sub>OH e (e) amostra Ni + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



Fonte: o próprio autor

A relação entre o tempo de ruptura e a distribuição das áreas dos poros é, diretamente proporcional ao tempo para romper a barreira, maior a energia acumulada e mais pronunciadas as descargas, o que gera poros maiores e uma topografia mais porosa. Além disso, essa relação pode ser entendida como um equilíbrio entre crescimento dielétrico e erosão localizada.

Em eletrólitos ácidos, a alta condutividade iônica e a presença de espécies como H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> favorecem a formação de uma camada inicial mais compacta, retardando a ruptura. Quando ela ocorre, as descargas são mais intensas, promovendo fusão localizada e formação de poros maiores. Já nos eletrólitos básicos, a presença de íons

$\text{NH}_4^+$  e  $\text{OH}^-$  acelera a dissolução parcial do óxido, reduzindo a espessura da barreira e antecipando a ruptura. O resultado é um filme com poros menores e mais uniformes, típico de descargas menos energéticas.

Fazendo uma análise conjunta das curvas de anodização e das micrografias, podemos notar que o comportamento eletroquímico durante o PEO define a arquitetura final do óxido. O tempo de ruptura da camada barreira é o parâmetro-chave: ele controla a energia das descargas, com isso, o tamanho e a distribuição das áreas dos poros.

Portanto, o filme que demora mais para romper a camada barreira tende a ser mais espesso e rugoso, com poros maiores e distribuição mais ampla; enquanto o filme que rompe rapidamente forma uma camada mais fina e compacta, com poros menores e distribuição estreitada, conforme mostrado na Figura 34.

As micrografias mostradas na Figura 33, revelam que a adição de diferentes elementos ao eletrólito altera de forma marcante a morfologia dos filmes de  $\text{TiO}_2$  obtidos por PEO. Essa modificação está diretamente relacionada ao tempo de ruptura da camada barreira e à intensidade das descargas no PEO, como evidenciado nas curvas cronopotenciométricas Figura 22 e Tabela 17.

Ao compararmos os elementos incorporantes, neste caso o nióbio, podemos notar que na curva de anodização da Figura 22 – c), que o tempo de ruptura é semelhante ao branco em meio ácido, mas com tensão máxima elevada (437 V). Já as micrografias mostram poros grandes e bem definidos, indicando descargas intensas após a ruptura. E a distribuição das áreas na Figura 34 - c), mostra a concentração em torno de  $2 \mu\text{m}^2$  (93,95%), com baixa dispersão. Desta forma, podemos propor que o Nb atua como estabilizador da camada barreira, retardando a dissolução e permitindo maior acúmulo de energia antes da ruptura. Isso gera descargas mais localizadas e poros maiores, mas relativamente homogêneos.

Para o caso no Níquel, a curva de anodização da Figura 22 – e), mostra o tempo de ruptura também muito próximo ao branco ácido, com tensão máxima de 446 V e a superfície com poros grandes, mas menos homogêneos que no caso do Nb. Na distribuição das áreas da Figura 34 - e), ocorre a predominância em  $2 \mu\text{m}^2$  (86,47%), mas com maior dispersão que o Nb. Assim, podemos propor que o Ni favorece a formação de uma barreira espessa, mas sua interação com o eletrólito ácido gera descargas mais variadas, resultando em poros grandes, porém menos uniformes.

Em relação ao cobre em eletrólito básico ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), conforme demonstrado na curva de anodização da Figura 22 – d), a ruptura ocorre em tempo intermediário, com tensão máxima menor, cerca de 323 V. Em relação à morfologia, as micrografias mostram poros menores e mais distribuídos, típicos de descargas menos energéticas. Sendo confirmado na distribuição da Figura 34 – d) em que as áreas tem maior concentração em torno de  $0,2 \mu\text{m}^2$  (49,31%), semelhante ao branco básico. Com isso, o Cu em meio básico reduz a espessura da camada barreira, antecipando a ruptura e limitando a energia das descargas. O resultado é uma superfície mais compacta, com poros pequenos e uniformes.

Em continuação, as análises das micrografias das novas amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas por PEO, desta vez, em dois tipos de eletrólitos diferentes serão discutidas abaixo, revelando uma diversidade morfológica que também se conecta diretamente com o comportamento eletroquímico registrado nas curvas de anodização. O processo de formação dos poros está intimamente ligado ao tempo de ruptura da camada barreira, que funciona como um parâmetro-chave para compreender a energia acumulada e liberada durante as descargas no plasma.

Quando a ruptura ocorre em tempos mais longos, isso significa que a barreira dielétrica é mais espessa e conseqüentemente possui maior resistência elétrica, acumulando maior energia antes de se romper. Como consequência, as descargas são mais intensas e localizadas, resultando em poros maiores e uma distribuição mais ampla das áreas. Por outro lado, quando a ruptura acontece em tempos mais curtos, a barreira é mais fina e a energia liberada é menor, o que gera poros menores e uma distribuição mais concentrada.

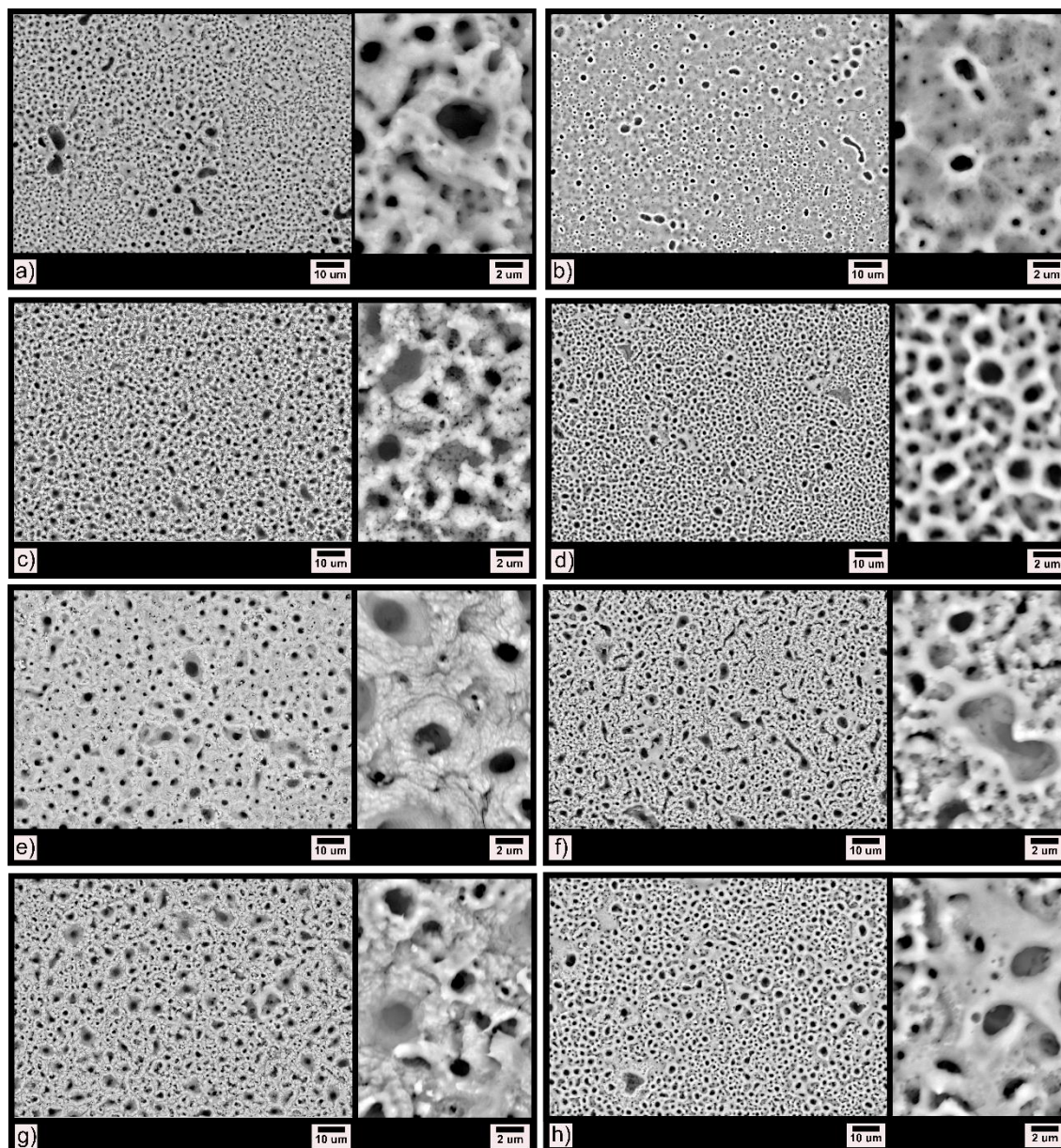
Nas amostras tratadas em meio ácido, como aquelas com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e incorporantes de molibdênio e tungstênio, observa-se que a morfologia tende a apresentar poros de maior dimensão e maior heterogeneidade, conforme pode ser observado na Figura 35. Isso se reflete nos gráficos de distribuição das áreas dos poros, conforme ilustra a Figura 36, onde há predominância de valores próximos a 1 ou  $2 \mu\text{m}^2$ , mas com dispersão significativa, indicando que as descargas foram mais energéticas e produziram crateras maiores. Esse comportamento está em consonância com as curvas cronopotenciométricas, que mostram tempos de ruptura relativamente curtos, mas tensões máximas elevadas, sugerindo que a barreira se mantém estável até acumular energia suficiente para descargas intensas.

A presença de Mo e W em meio ácido parece reforçar a barreira inicial, retardando parcialmente a dissolução e permitindo descargas mais localizadas, o que explica a formação de poros grandes e bem definidos. Já nas amostras tratadas em meio básico, como aquelas com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e incorporantes de Mo, W ou suas combinações, a morfologia se mostra mais homogênea, com poros menores e distribuição mais estreita. Os gráficos de distribuição das áreas (Figura 36) evidenciam concentrações em torno de  $0,2 \mu\text{m}^2$ , com menor dispersão, o que indica descargas menos energéticas e mais uniformes. Esse resultado está diretamente ligado às curvas de anodização, que mostram tempos de ruptura mais longos e tensões máximas mais baixas. A barreira formada em meio básico é menos espessa e se rompe de forma mais gradual, liberando energia em descargas suaves e distribuídas, o que gera uma superfície mais compacta e regular. A presença de Mo e W em meio básico não altera substancialmente esse padrão, mas contribui para uma leve variação na uniformidade dos poros, mantendo a tendência de superfícies mais homogêneas.

A comparação entre os diferentes incorporantes mostra que o molibdênio em meio ácido tende a reduzir a tensão máxima e gerar poros grandes, mas menos uniformes, enquanto em meio básico contribui para uma distribuição mais uniforme. O tungstênio em meio ácido apresenta comportamento semelhante, com poros grandes e heterogêneos, mas em meio básico mantém a tendência de poros pequenos e uniformes. Já a mistura Mo+W em meio ácido gera uma morfologia intermediária, com poros grandes, mas menos dispersos, enquanto em meio básico reforça a homogeneidade da superfície. Esses resultados demonstram que a escolha do eletrólito e do incorporante define não apenas o tempo de ruptura da barreira, mas também a intensidade das descargas e, por consequência, a arquitetura final da camada de óxido.

Portanto, a análise das micrografias e da distribuição das áreas dos poros confirma que a curva de anodização é a digital do processo de PEO. O tempo de ruptura da camada barreira e a tensão máxima atingida determinam a energia das descargas, que por sua vez definem o tamanho e a distribuição dos poros. Amostras com ruptura mais precoce e tensões menores apresentam superfícies compactas e homogêneas, com poros pequenos e distribuição estreita.

Figura 35 - Micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas com PEO em diferentes eletrólitos e incorporantes: (a) amostra branca em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (b) amostra branca em  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; (c) amostra Mo +  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (d) amostra Mo +  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (e) amostra W +  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (f) amostra W +  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; (g) amostra MoW +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e (h) amostra MoW +  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

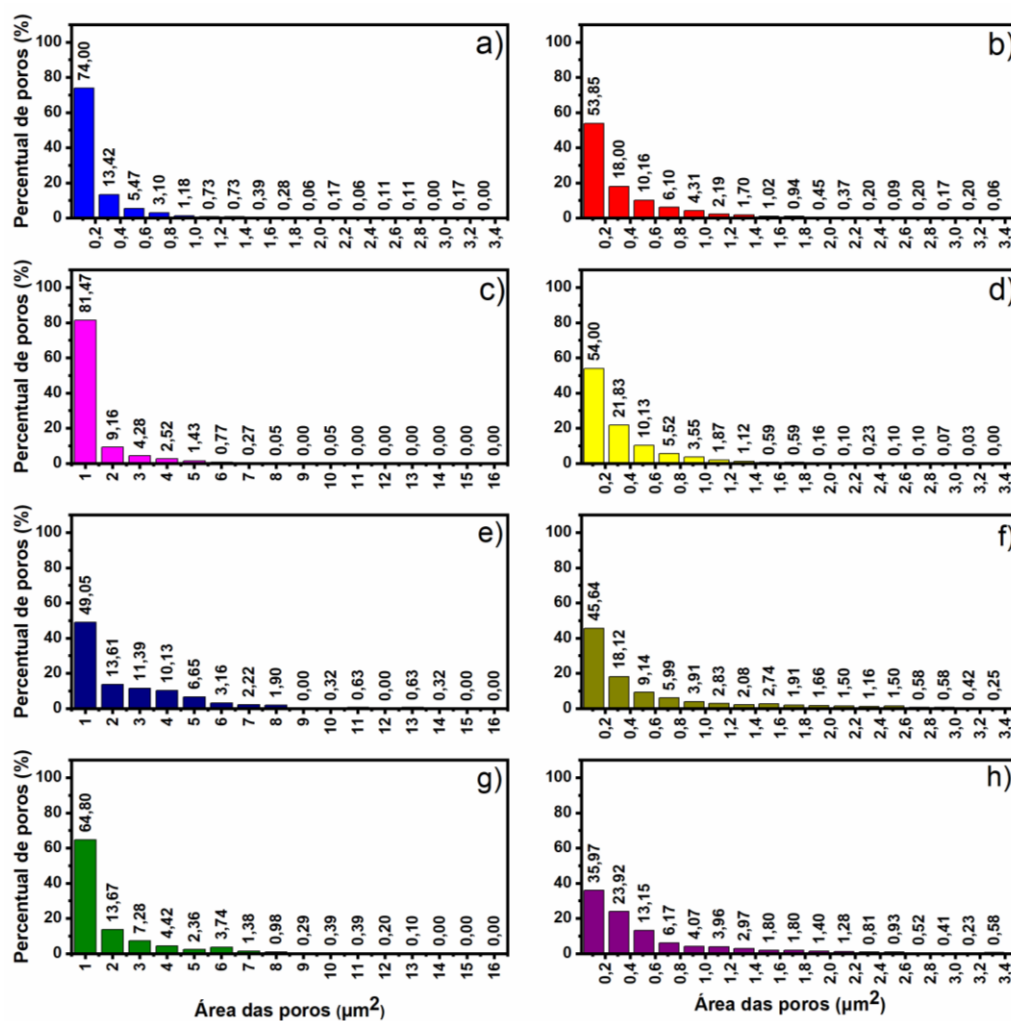


Fonte: o próprio autor

Amostras com ruptura mais tardia e tensões elevadas exibem superfícies rugosas e heterogêneas, com poros maiores e distribuição dispersa. Essa correlação entre comportamento eletroquímico e morfologia mostra que cada condição

experimental imprime uma assinatura única no filme de  $\text{TiO}_2$ , consolidando a relação entre a curva de anodização e a estrutura final obtida.

Figura 36 - Gráficos de distribuição das áreas dos poros, calculadas das micrografias correspondentes das amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas com PEO em diferentes eletrólitos e incorporantes (a) amostra branca em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (b) amostra branca em  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; (c) amostra Mo +  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (d) amostra Mo +  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (e) amostra W +  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (e) amostra W +  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; (f) amostra MoW +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e (g) amostra MoW +  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



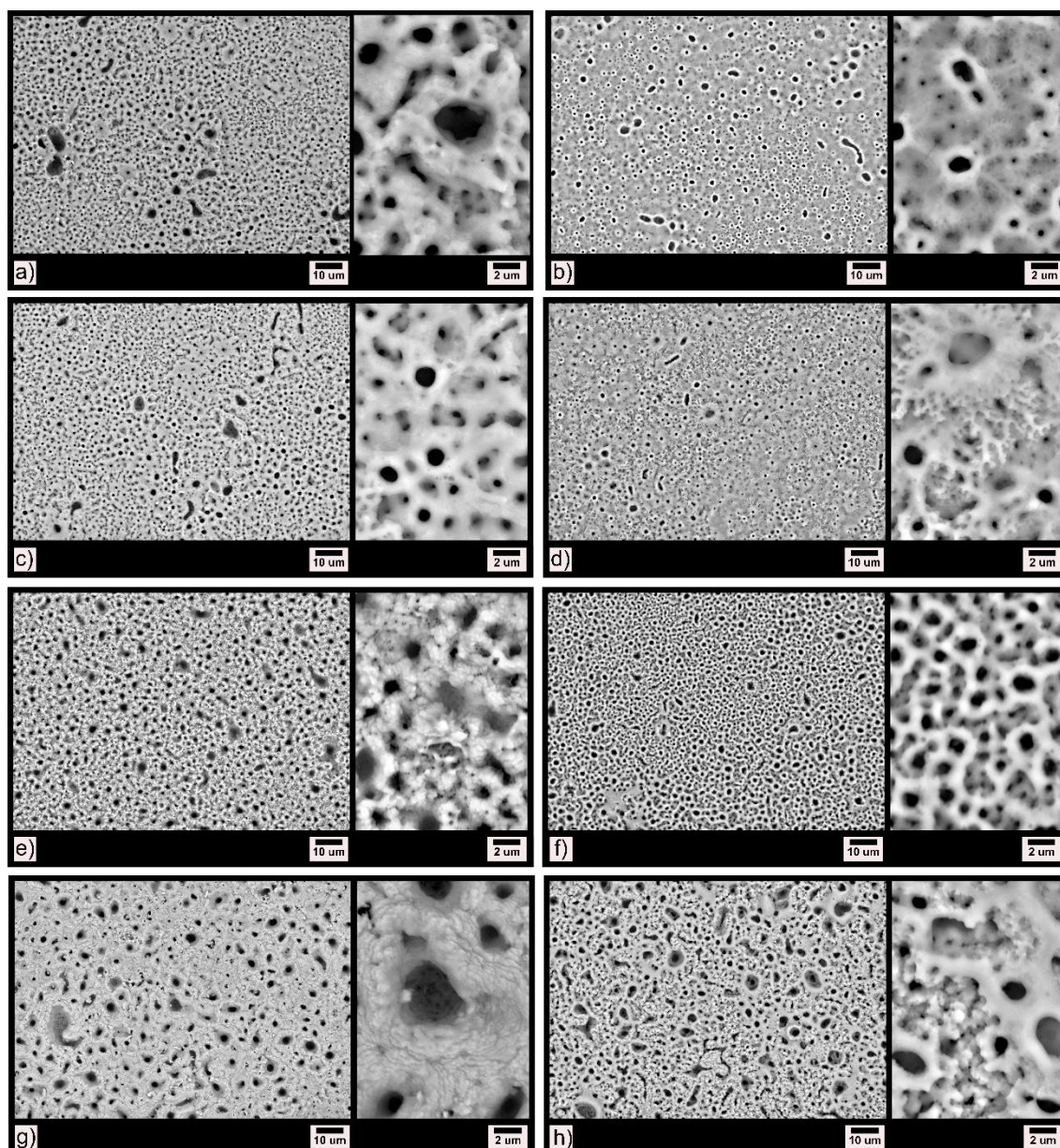
Fonte: o próprio autor

As amostras que serão analisadas a seguir (Figura 38) revelam uma morfologia bastante distinta, que se explica quando se observa em paralelo as curvas de anodização. A superfície formada pelo PEO é resultado direto da dinâmica de ruptura da camada barreira, e essa ruptura funciona como um marcador do processo: quanto mais tempo ela demora a ocorrer, mais espessa e resistente é a barreira, e maior é a

energia acumulada antes de liberar as descargas de plasma. Esse acúmulo de energia se traduz em descargas mais intensas e localizadas, capazes de fundir e remodelar regiões maiores da superfície, o que gera poros de dimensões mais amplas e uma distribuição mais dispersa. Já quando a ruptura acontece em tempos mais curtos, a barreira é mais fina e a energia liberada é menor, resultando em descargas suaves e distribuídas, que produzem poros menores e mais homogêneos, com distribuição estreita.

Figura 37 - Micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de  $\text{TiO}_2$  obtidas com PEO em diferentes eletrólitos e incorporantes: (a) amostra branca em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; (b) amostra

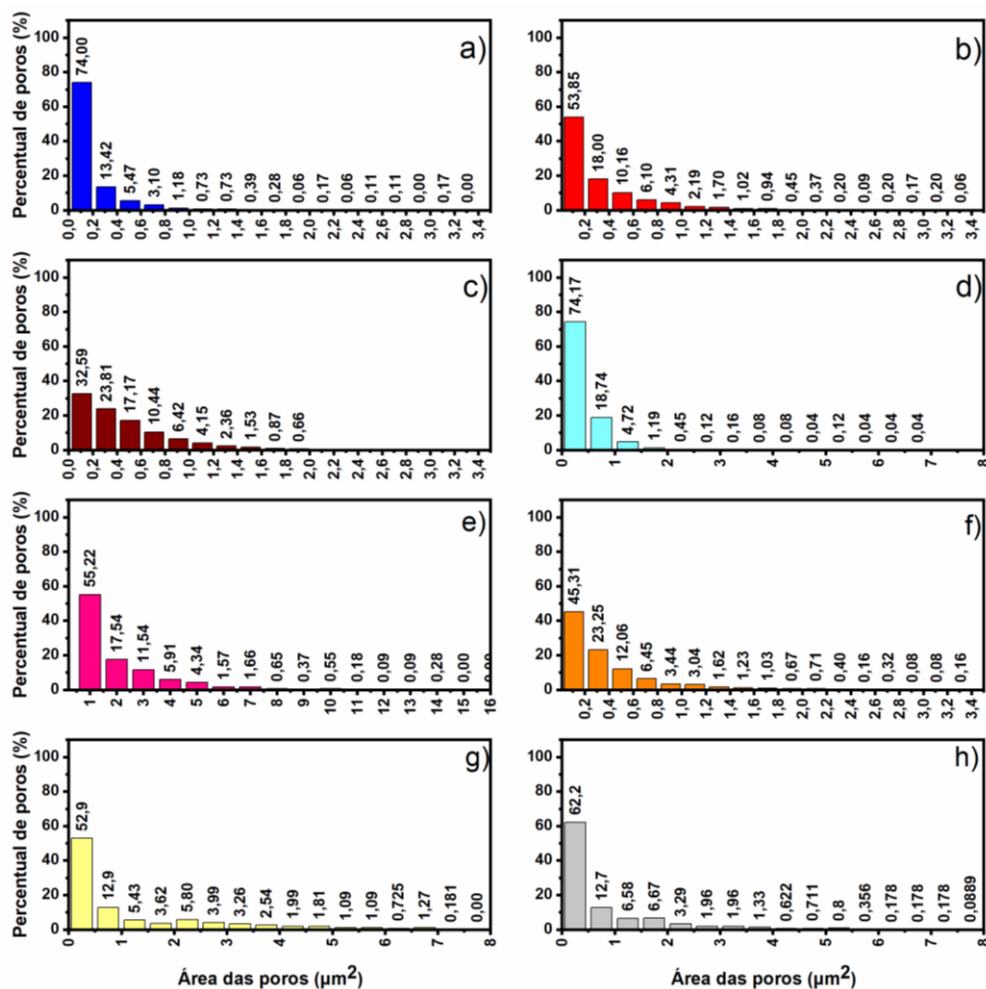
branca em  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; (c) amostra  $\text{Fe} + \text{H}_3\text{PO}_4$ ; (d) amostra  $\text{Fe} + \text{NH}_4\text{OH}$ , (e) amostra  $\text{MoFe} + \text{H}_3\text{PO}_4$ ; (f) amostra  $\text{MoFe} + \text{NH}_4\text{OH}$ ; (g) amostra  $\text{WFe} + \text{H}_3\text{PO}_4$  e (h) amostra  $\text{WFe} + \text{NH}_4\text{OH}$ .



Fonte: o próprio autor

As micrografias da Figura 38, mostram que amostras tratadas em meio ácido, especialmente aquelas com incorporantes como ferro, molibdênio e tungstênio, apresentam poros maiores e uma rugosidade mais evidente. Essa característica está em consonância com os gráficos de distribuição das áreas na Figura 38, que revelam concentrações em faixas mais altas de  $\mu\text{m}^2$ , mas também uma dispersão significativa, indicando que as descargas foram energéticas e heterogêneas.

Figura 38 - Gráfico de distribuição das áreas dos poros, calculadas das micrografias correspondentes das amostras de TiO<sub>2</sub> obtidas com PEO em diferentes eletrólitos e incorporantes: (a) amostra branca em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; (b) amostra branca em NH<sub>4</sub>OH; (c) amostra Fe + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; (d) amostra Fe + NH<sub>4</sub>OH, (e) amostra MoFe + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; (f) amostra MoFe + NH<sub>4</sub>OH; (g) amostra WFe + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e (h) amostra WFe + NH<sub>4</sub>OH.



Fonte: o próprio autor

As curvas cronopotenciométricas da Figura 24 dessas amostras confirmam esse comportamento, pois o tempo de ruptura é relativamente curto, mas a tensão máxima alcançada é elevada, sugerindo que a barreira se manteve estável até acumular energia suficiente para descargas intensas. A presença dos incorporantes em meio ácido reforça a barreira inicial, retardando parcialmente a dissolução e permitindo descargas mais localizadas, o que explica a formação de crateras maiores e menos uniformes.

Em contraste, as amostras tratadas em meio básico, como aquelas com NH<sub>4</sub>OH e os mesmos incorporantes, exibem superfícies mais compactas e homogêneas. Os

gráficos de distribuição das áreas dos poros mostram valores baixos com concentrações em torno de  $0,2 \mu\text{m}^2$ , com pouca dispersão. Isso indica que as descargas foram suaves e distribuídas, resultado de uma camada barreira mais fina que se rompeu de forma gradual. As curvas de anodização (Figura 24) reforçam essa interpretação, pois apresentam tempos de ruptura mais longos e tensões máximas mais baixas, características de um processo menos energético. A adição de ferro, molibdênio ou tungstênio em meio básico não altera substancialmente esse padrão, mas contribui para pequenas variações na uniformidade dos poros, mantendo a tendência de superfícies mais regulares.

A comparação entre os diferentes incorporantes mostra nuances interessantes. O ferro em meio ácido gera poros grandes e uma superfície rugosa, mas em meio básico contribui para uma distribuição mais compacta e homogênea. O molibdênio associado ao ferro em meio ácido reduz a tensão máxima e gera poros grandes, mas menos uniformes, enquanto em meio básico reforça a homogeneidade da superfície. O tungstênio associado ao ferro em meio ácido apresenta comportamento semelhante, com poros grandes e heterogêneos, mas em meio básico mantém a tendência de poros pequenos e uniformes. Já as misturas de Mo e W com ferro em meio ácido produzem morfologias intermediárias, com poros grandes, mas menos dispersos, enquanto em meio básico reforçam ainda mais a uniformidade da superfície.

Portanto, a análise das micrografias e da distribuição das áreas dos poros confirma que a curva de anodização é a digital do processo de PEO. O tempo de ruptura da camada barreira e a tensão máxima atingida determinam a energia das descargas, que por sua vez definem o tamanho e a distribuição dos poros. Amostras com ruptura mais tardia e tensões menores apresentam superfícies compactas e homogêneas, com poros pequenos e distribuição estreita. Portanto, amostras com ruptura mais tardia apresentam poros maiores e morfologia mais irregular, enquanto aquelas com ruptura precoce exibem poros menores e morfologia mais uniforme. Essa correlação entre comportamento eletroquímico e morfologia mostra que cada condição experimental imprime uma assinatura única no filme de  $\text{TiO}_2$ , consolidando a ideia de que a curva de anodização é a digital do processo e que a morfologia final é o reflexo direto da história eletroquímica de cada amostra.

### 6.2.7. Resumo parcial dos resultados.

Em resumo das últimas séries de resultados, o conjunto de dados evidencia um comportamento eletroquímico e a concordância com morfologia final dos filmes de  $\text{TiO}_2$  obtidos por PEO. As curvas mostraram que o tempo de ruptura da camada barreira é determinante: rupturas mais tardias indicam barreiras mais espessas e resistentes, capazes de acumular maior energia antes de liberar descargas intensas. Esse acúmulo se traduz em superfícies rugosas, heterogêneas e com poros maiores, cuja distribuição é mais ampla. Já rupturas mais precoces refletem barreiras mais finas, que se rompem com menor acúmulo de energia, resultando em descargas suaves e distribuídas, gerando superfícies compactas e homogêneas, com poros pequenos e distribuição estreita.

As análises morfológicas confirmaram essa lógica. Em meios ácidos, as amostras apresentaram poros maiores e mais irregulares, acompanhados de elevação mais acentuada da temperatura do eletrólito após a ruptura, o que reforça o caráter energético das descargas. Em meios básicos, a evolução térmica foi mais gradual e moderada, associada a poros menores e mais uniformes. A presença de diferentes incorporantes como: Nb, Ni, Cu; além do Mo, W e suas combinações com ferro, revelou esse comportamento, ora aumentando a camada barreira e intensificando descargas localizadas, ora favorecendo superfícies mais compactas e homogêneas. Cada elemento deixou sua marca na morfologia, mas sem alterar a lógica fundamental que conecta tempo de ruptura, energia das descargas e assinatura morfológica.

Em resumo, os resultados parciais demonstram que a curva de anodização é de fato a digital do processo de PEO. Ela não apenas registra o comportamento eletroquímico, mas antecipa a morfologia final: filmes que demoram mais para romper a barreira apresentam poros maiores e distribuição ampla, enquanto filmes que rompem rapidamente geram poros menores e distribuição estreita. Essa correlação sólida entre curvas, micrografias e distribuições de áreas consolida a ideia de que cada condição experimental imprime uma assinatura única no óxido formado, permitindo compreender como eletrólitos e incorporantes moldam a estrutura final do material.

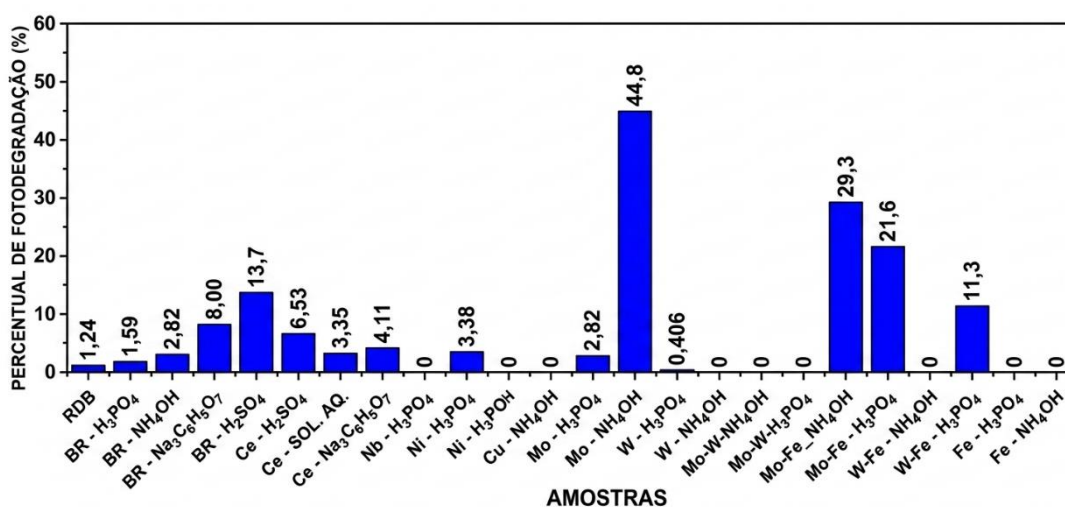
## 7. TESTE FOTOCATALÍTICO EM RADIAÇÃO UVA

A análise fotocatalítica da Figura 35, mostra que as amostras brancas, em sua maioria, apresentaram baixos índices de fotodegradação, coerentes com a predominância da fase rutilo, com filmes compactos e relativamente finos, que refletem mais radiação UVA, limitando a separação de cargas. A exceção foi o semicondutor produzido em ácido sulfúrico, que atingiu cerca de 13,7%. Embora não tenha sido a amostra mais porosa, esse resultado pode ser atribuído à maior proporção de anatásio e ao menor tamanho de cristalito, fatores que ampliam a área superficial específica e favorecem a absorção de radiação. Esse comportamento confirma que a eficiência fotocatalítica não depende apenas da morfologia, mas da sinergia entre estrutura cristalina e propriedades ópticas.

. A incorporação de cério, nióbio, níquel e cobre não trouxe ganhos significativos, e em alguns casos reduziu a eficiência. Isso se explica pela estabilização de fases menos ativas ou pela formação de óxidos compactos com alta reflectância, que diminuem a absorção de luz. Esses resultados mostram que ao aumentar a densidade de defeitos estruturais sem criar estados eletrônicos úteis, pode acabar favorecendo a recombinação de pares elétron-buraco e inibindo a fotocatalise.

Figura 39 - Gráfico do percentual de fotodegradação do corante rodamina b, sob radiação UVA com a influência dos semicondutores: BR -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (branco em ácido fosfórico), BR -  $\text{NH}_4\text{OH}$  (branco em hidróxido de amônio), BR -  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (branco em citrato de sódio) e BR -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (branco em ácido sulfúrico). Ce -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (cério em ácido sulfúrico), Ce - SOL. AQ. (cério complexado em solução aquosa) e Ce -  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (cério em citrato de sódio). Nb -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (complexado de nióbio em ácido fosfórico), Ni -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (níquel em ácido fosfórico), Cu -  $\text{NH}_4\text{OH}$  (cobre em hidróxido de amônio). Mo -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molibdênio em ácido fosfórico), Mo -  $\text{NH}_4\text{OH}$  (molibdênio em hidróxido de amônio), W -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (tungstênio em ácido fosfórico), W -  $\text{NH}_4\text{OH}$  (tungstênio em hidróxido de amônio), Mo+W -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molibdênio e tungstênio em ácido fosfórico), Mo+W -  $\text{NH}_4\text{OH}$  (molibdênio e tungstênio em hidróxido de amônio), Fe -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ferro em ácido fosfórico) e Fe -  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ferro em hidróxido de amônio). Mo+Fe -  $\text{NH}_4\text{OH}$  (molibdênio e ferro em hidróxido de amônio), Mo+Fe -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molibdênio e ferro em ácido

fosfórico), W+Fe - NH<sub>4</sub>OH (tungstênio e ferro em hidróxido de amônio) e W+Fe - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (tungstênio e ferro em ácido fosfórico).



Fonte: o próprio autor

O molibdênio em meio básico apresentou o desempenho mais expressivo, atingindo 44,8% de fotodegradação. As análises de DRX mostraram que sua incorporação provoca redução da intensidade e alargamento dos picos de anatásio, sugerindo início de desordem cristalina. Não há incidência de fase cristalina em óxidos de Mo, o que indica que o elemento se dispersa na matriz de TiO<sub>2</sub> sem formar fase cristalina própria. Essa desordem, associada à redução do tamanho de cristalito, cria armadilhas eletrônicas que retardam a recombinação de cargas e ampliam a eficiência fotocatalítica. A associação de Mo com ferro reforçou esse efeito, resultando em índices de 29,3% e 21,6% para os meios básico e ácido, respectivamente. Essa sinergia química é consistente com estudos <sup>95; 96</sup> que demonstram que o ferro pode atuar como coadjuvante na transferência de elétrons, ampliando a absorção de radiação e a separação de cargas.

O tungstênio isolado não apresentou resultados relevantes, o que pode ser explicado pela sua tendência de estabilizar a fase rutilo e aumentar a reflectância do filme. No entanto, quando combinado com ferro em meio ácido, houve um ganho modesto (11,3%), possivelmente devido à modificação da composição química do óxido e à criação de centros ativos adicionais. Essa observação está em linha com a literatura <sup>95; 97</sup>, que descreve o W como um dopante pouco eficaz isoladamente, mas que pode atuar de forma sinérgica quando associado a outros metais de transição.

Portanto, os resultados mostram que a eficiência fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  é determinada por uma combinação de alguns fatores: a predominância do anatásio, a redução do tamanho de cristalito, a introdução de desordem cristalina e a diminuição da reflectância. Amostras em meio básico com molibdênio e ferro mostraram-se as mais eficientes, enquanto dopagens isoladas com Ce, Nb, Ni e W não favoreceram a fotodegradação. Essa correlação confirma que a otimização da estrutura cristalina e da composição química é essencial para maximizar a eficiência fotocatalítica, e que o processo de PEO, ao modular essas variáveis, imprime uma assinatura única em cada semiconductor produzido.

## 8. CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou que a técnica de PEO é uma ferramenta capaz de moldar de forma precisa as propriedades estruturais, ópticas e funcionais do  $\text{TiO}_2$ . Ao longo dos experimentos, ficou evidente que o tipo de eletrólito, o pH e a escolha do incorporante são variáveis decisivas para definir o comportamento final dos filmes. As curvas cronopotenciométricas revelaram a “assinatura digital” de cada processo, mostrando como soluções ácidas aceleram a ruptura dielétrica e concentram descargas intensas, enquanto meios neutros e básicos suavizam esse fenômeno, distribuindo a energia em microarcos mais homogêneos. Essa dinâmica se refletiu diretamente na morfologia: filmes obtidos em ácido apresentaram superfícies mais rugosas e crateras profundas, enquanto citrato e  $\text{NH}_4\text{OH}$  geraram camadas mais compactas e uniformes. A presença do cério modulou as descargas, ampliando a heterogeneidade dos poros e criando estruturas mais complexas.

Em relação as fases cristalinas, os difratogramas confirmaram que o anatásio continua sendo a fase predominante e mais ativa para fotocatalise. O cério mostrou-se capaz de estabilizar essa fase, retardando a transformação para rutilo e introduzindo sinais de amorficidade, o que sugere sua dispersão na matriz sem formar uma fase própria. Já dopantes como molibdênio e tungstênio induziram desordem estrutural mais acentuada, enquanto níquel e cobre mantiveram a matriz relativamente estável.

As análises ópticas mostraram que as amostras brancas mantiveram absorção restrita ao ultravioleta, com band gap em torno de 3,0 eV, mas a incorporação deslocou a borda de absorção para comprimentos de onda próximos de 400 nm,

entrando na região visível. O caso mais expressivo foi o do cério em solução aquosa, que reduziu o band gap para 2,65 eV, abrindo caminho para maior aproveitamento da luz solar. Nos testes fotocatalíticos, ficou claro que a eficiência não depende de uma única variável, mas do equilíbrio entre porosidade, cristalinidade e capacidade de separação de cargas. As amostras brancas mostraram limitações, com exceção do branco em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , beneficiado pelo menor tamanho de cristalito. Entre os sistemas modificados, o molibdênio em meio básico destacou-se com 44,8% de fotodegradação, resultado atribuído à sua dispersão na matriz e à criação de estados eletrônicos intermediários que retardam a recombinação. A mistura de elementos Mo+Fe reforçou esse efeito, confirmando a sinergia entre dopantes. O tungstênio isolado não trouxe ganhos relevantes, mas sua combinação com ferro em meio ácido mostrou algum avanço, coerente com o que a literatura descreve.

Contudo, este trabalho demonstrou que o PEO é uma técnica versátil, capaz de ajustar de forma integrada a estrutura cristalina, a morfologia e as propriedades eletrônicas do  $\text{TiO}_2$ . Vai muito além, do que produzir um material de superfícies resistentes contra desgaste ou corrosão, o método se consolida como uma rota promissora para o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes, com aplicações diretas na remediação ambiental e em tecnologias energéticas. O trabalho elucidou que a escolha do eletrólito e do incorporante não é apenas um detalhe experimental, mas o ponto central para produzir semicondutores com desempenho aprimorado.

## 9. REFERÊNCIAS

- 1 - ZHANG, F. et al. Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology. **Applied Sciences**, v. 9, n. 12, p. 2019. Disponível em: < 10.3390/app9122489: [https://doi.org/ 10.3390/app9122489](https://doi.org/10.3390/app9122489)>.
- 2 - WANG, H. et al. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178-214, 2022. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872206721639104> >.
- 3 - PARRINO, F. et al. Heterogeneous photocatalysis: guidelines on experimental setup, catalyst characterization, interpretation, and assessment of reactivity. **Catalysis Reviews**, v. 61, n. 2, p. 163-213, 2019. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/01614940.2018.1546445> >.
- 4 - FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/238037a0> >.
- 5 - AHASAN, T.; XU, P.; WANG, H. Dual-Function Photocatalysis in the Visible Spectrum: Ag-G-TiO<sub>2</sub> for Simultaneous Dye Wastewater Degradation and Hydrogen Production. **Catalysts**, v. 14, n. 8, p. 2024. Disponível em: < 10.3390/catal14080530: [https://doi.org/ 10.3390/catal14080530](https://doi.org/10.3390/catal14080530)>.
- 6 - ANDERSON, J. A. Metal-promoted titania photocatalysis for destruction of nitrates and organics from aqueous environments. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 376, n. 2110, p. 20170060, 2018. Disponível em: < <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29175869/https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0060> >.
- 7 - ASSADI, M. H. N.; HANAOR, D. A. H. The effects of copper doping on photocatalytic activity at (101) planes of anatase TiO<sub>2</sub>: A theoretical study. **Applied Surface Science**, v. 387, n. p. 682-689, 2016. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433216314076> >.
- 8 - YUQI, S. et al. Effects of doping of Sm, Y, Ce and La on crystal structure, phase and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> powders prepared by sol-gel method. **Physics Letters A**, v. 525, n. p. 129929, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960124006236> >.
- 9 - GUERIDI, B. et al. Physical properties of rutile-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and effect on PVA/SiO<sub>2</sub> hybrid films synthesized by sol-gel method. **High Energy Density Physics**, v. 52, n. p. 101122, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1574181824000478> >.
- 10 - HU, S.; FU, H.; FU, J. Distinct effects of Fe<sup>3+</sup> on the adsorption of chromate and arsenate: A comparison of iron-bearing ferrihydrite and nano-TiO<sub>2</sub> absorbents.

**Environmental Technology & Innovation**, v. 32, n. p. 103418, 2023. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186423004145> >.

11 - AGUIRRE-CORTÉS, J. M. et al. Size-miniaturization of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> coupled semiconductors to develop highly efficient visible- driven photocatalysts for the degradation of drugs in wastewater. **Applied Surface Science**, v. 670, n. p. 160609, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433224013229> >.

12 - YEROKHIN, A. L. et al. Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, v. 122, n. 2, p. 73-93, 1999. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897299004417> >.

13 - MONTIEL, S. H. et al. Cobalt-doped TiO<sub>2</sub> by one-step anodization and with a HCl-based solution for the study of hardness and adherence. **Materials Letters**, v. 373, n. p. 137142, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X24012813> >.

14 - LI, X. et al. Construction of CdS/ZnO/TiO<sub>2</sub> ternary heterojunction with hierarchical structure as photo-anode for enhancing photo-electrochemical performance. **Vacuum**, v. 228, n. p. 113475, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X24005219> >.

15 - HOSSEINI, R. et al. Tailoring surface defects in Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) treated 2-D black TiO<sub>2</sub>: Post-treatment role, and intensification by peroxymonosulfate activation in visible light-driven photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 340, n. p. 123197, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337323008408> >.

16 - AUGUSTO TORRES-CERON, D. et al. TiO<sub>2</sub>:Gd<sup>3+</sup> coatings prepared at various PEO process times: Physical-chemical characterization, simulation, and photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 665, n. p. 160351, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943322401064X> >.

17 - CLYNE, T. W.; TROUGHTON, S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. **International Materials Reviews**, v. 64, n. 3, p. 127-162, 2019. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492> >.

18 - BRUDZISZ, A. M.; GIZIŃSKI, D.; STĘPNIOWSKI, W. J. Incorporation of Ions into Nanostructured Anodic Oxides—Mechanism and Functionalities. **Molecules**, v. 26, n. 21, p. 2021. Disponível em: < 10.3390/molecules26216378: <https://doi.org/10.3390/molecules26216378>>.

19 - YOO, H. et al. Catalyst-Doped Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Binder-Free Electrodes for (Photo)Electrochemical Reactions. **Catalysts**, v. 8, n. 11, p. 2018. Disponível em: < 10.3390/catal8110555: <https://doi.org/10.3390/catal8110555>>.

20 - LI, G.-R. et al. Electrochemical synthesis of nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage. **Nanoscale**, v. 5, n. 10, p. 4056-4069, 2013. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C3NR00607G> >.

21 - TRIVINHO-STRIXINO, F.; SANTOS, J. S.; SOUZA SIKORA, M. **3 - Electrochemical Synthesis of Nanostructured Materials** of In: DA RÓZ, A. L.; FERREIRA, M., *et al*, (Ed.). 3 - Electrochemical Synthesis of Nanostructured Materials of Book. ed. Place: William Andrew Publishing, 2017. p. 53-103. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323497824000036> >.

22 - BUENO, R. T. et al. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, n. p. 2019. Disponível em: < >.

23 - MA, D.; CHEN, Y. **Organic Semiconductor Heterojunctions and Its Application in Organic Light-Emitting Diodes**. ed. Place: Springer Berlin Heidelberg, 2017. p. Disponível em: < <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-662-53695-7> >.

24 - NEAMEN, D. A. **Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles**. ed. Place: McGraw-Hill, 2012. p. Disponível em: < [https://www.researchgate.net/publication/31839813\\_Semiconductor\\_Physics\\_and\\_Devices\\_Basic\\_Principles\\_DA\\_Neamen](https://www.researchgate.net/publication/31839813_Semiconductor_Physics_and_Devices_Basic_Principles_DA_Neamen) >.

25 - PÉREZ, T. A. et al. Photocatalytic Oxidation of Pesticides with TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Thin Films Using Sunlight. **Catalysts**, v. 15, n. 1, p. 2025. Disponível em: < [10.3390/catal15010046](https://doi.org/10.3390/catal15010046): <https://doi.org/10.3390/catal15010046>>.

26 - CHARANPAHARI, A.; UMARE, S. S.; SASIKALA, R. Effect of Ce, N and S multi-doping on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v. 282, n. p. 408-414, 2013. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213010842> >.

27 - PARK, B.-G. Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>-Doped Fe, Ag, and Ni with N under Visible Light Irradiation. **Gels**, v. 8, n. p. 14, 2021. Disponível em: < <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC8775111/> >.

28 - ORSETTI, F. et al. Heterogeneous Photocatalysis with Niobium Doped-Titanium Substrates Treated by Plasma Electrolytic Oxidation. **Materials Research**, v. 25, n. p. 2022. Disponível em: < <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0391> >.

29 - CASTRO, A. L. et al. Doped titanium dioxide nanocrystalline powders with high photocatalytic activity. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 7, p. 1838-1845, 2009. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459609001819> >.

30 - TEODORO, V. et al. Influence of Cu-doped TiO<sub>2</sub> on its structural and photocatalytic properties. **Eclética Química**, v. 47, n. 1SI, p. 130-140, 2022. Disponível em: < <https://revista.iq.unesp.br/ojs/index.php/eclética/article/view/1269> >.

- 31 - MORETTI, E. et al. Photocatalytic performance of Cu-doped titania thin films under UV light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 553, n. p. 149535, 2021. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433221006115?via%3Dihub> >.
- 32 - PALANIVEL, M. et al. Visible light photocatalytic activity of metal (Mo/V/W) doped porous TiO<sub>2</sub> coating fabricated on Cp-Ti by plasma electrolytic oxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 825, n. p. 154092, 2020. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433221006115> >.
- 33 - ADNAN, Z.; JALAL, J.; JABBAR, M. Ag/Mo Doping for Enhanced Photocatalytic Activity of Titanium (IV) Dioxide during Fuel Desulphurization. **Molecules**, v. 29, n. p. 4603, 2024. Disponível em: < [https://www.researchgate.net/publication/384396350\\_AgMo\\_Doping\\_for\\_Enhanced\\_Photocatalytic\\_Activity\\_of\\_Titanium\\_IV\\_Dioxide\\_during\\_Fuel\\_Desulphurization](https://www.researchgate.net/publication/384396350_AgMo_Doping_for_Enhanced_Photocatalytic_Activity_of_Titanium_IV_Dioxide_during_Fuel_Desulphurization) >.
- 34 - MANCUSO, A. et al. Visible Light-Driven Photocatalytic Activity and Kinetics of Fe-Doped TiO<sub>2</sub> Prepared by a Three-Block Copolymer Templating Approach. **Materials**, v. 14, n. p. 3105, 2021. Disponível em: < <https://doi.org/10.3390/ma14113105> >.
- 35 - LIU, Z. et al. Highly Effective Fe-Doped Nano Titanium Oxide for Removal of Acetamiprid and Atrazine under Simulated Sunlight Irradiation. **Agronomy**, v. 14, n. p. 461, 2024. Disponível em: < <https://doi.org/10.3390/agronomy14030461> >.
- 36 - GAO, G. et al. Transparent and hard TiO<sub>2</sub>/Au electromagnetic shielding antireflection coatings on aircraft canopy PMMA organic glass. **Applied Surface Science**, v. 658, n. p. 159830, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433224005439> >.
- 37 - JAYAPRADHA, P. et al. Continuous processing of JP-10 production: Hydroisomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene to exo-tetrahydrodicyclopentadiene using a novel bimetal catalyst of Ba/Se supported on TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub>. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 28, n. 6, p. 101951, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610324001467> >.
- 38 - FERDOUS, A. R. et al. Advancements in nanotechnology applications: Transforming catalysts, sensors, and coatings in petrochemical industries. **Fuel**, v. 371, n. p. 132020, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236124011682> >.
- 39 - SHAVISI, Y. et al. Application of solar light for degradation of ammonia in petrochemical wastewater by a floating TiO<sub>2</sub>/LECA photocatalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2806-2813, 2014. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13005662> >.
- 40 - LI, H. et al. The phase stability of t-ZrO<sub>2</sub> realized by grain size at cryogenic temperature in ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite. **Materials & Design**, v. 239, n. p. 112741, 2024.

Disponível em: <  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127524001138> >.

41 - KORKMAZ, M. E. et al. Studies on newly developed hBN/graphene-based nano-fluids supported by cryogenic cooling conditions in improving the tribological performance of Ti6Al4V alloy. **Journal of Molecular Liquids**, v. 400, n. p. 124551, 2024. Disponível em: <  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016773222400607X> >.

42 - PAPITHA, R. et al. Green synthesis of CuO/TiO<sub>2</sub> and ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites using Parkia timoriana bark extract: Enhanced antioxidant and antidiabetic activities for biomedical applications. **Ceramics International**, v. 50, n. 20, Part B, p. 39109-39121, 2024. Disponível em: <  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288422403181X> >.

43 - JUNNAN, Q. et al. Innovation of TiO<sub>2</sub>-x Nanomaterials in the Biomedical Field: Synthesis, Properties, and Application Prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 491, n. p. 151773, 2024. Disponível em: <  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894724032601> >.

44 - YAO, C. et al. Synergy and site dependent kinetics of photo-thermal catalysis over Pt/TiO<sub>2</sub> for methanol decomposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 683, n. p. 119862, 2024. Disponível em: <  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X24003077> >.

45 - YU, J. et al. First-principles study of selective CO<sub>2</sub> activation to methanol on PdZn/TiO<sub>2</sub>: Unveiling Zn/Pd ratio on catalysis performance. **Surfaces and Interfaces**, v. 55, n. p. 105374, 2024. Disponível em: <  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S246802302401530X> >.

46 - WU, Y. et al. Degradation of SF<sub>6</sub> by dielectric barrier discharge cooperating with TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Insights into the reaction mechanism. **Applied Surface Science**, v. 660, n. p. 159957, 2024. Disponível em: <  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433224006706> >.

47 - KUSWORO, T. D. et al. Novel photosensitive La@TiO<sub>2</sub> nanocomposite: A breakthrough in visible-light photocatalysis for oil field water treatment. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 10, n. p. 100884, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666016424002780> >.

48 - GALVIS, O. A. et al. Formation of grooved and porous coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding. **Surface and Coatings Technology**, v. 269, n. p. 238-249, 2015. Disponível em: <  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897215001711> >.

49 - ZHU, Y.; HUANG, Y. Development of a novel sensor for the detection of donepezil hydrochloride as Alzheimer's disease drug utilizing CuO-TiO<sub>2</sub> hybrid nanostructures. **Alexandria Engineering Journal**, v. 95, n. p. 14-23, 2024. Disponível em: <  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016824003156> >.

50 - KUMAR, B.; SINHA, S. K. Growth of WO<sub>3</sub> nanostructure deposited on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for electrochemical enzyme-free glucose sensor. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 135, n. p. 106666, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157524007002> >.

51 - DEVI, K. P.; CHATURVEDI, H.; GOSWAMI, P. Fabrication of solid-state plasmonic solar cell device using FTO|TiO<sub>2</sub>|Ag-nanoparticle assembly to generate hot electrons surpassing Schottky barrier. **Next Materials**, v. 6, n. p. 100403, 2025. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949822824003009> >.

52 - AMINI, S.; MOHAMMADI, M. R.; LI, Y. Enhancing photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells through TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite photoanodes for improved charge carrier management. **Electrochimica Acta**, v. 509, n. p. 145331, 2025. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468624015676> >.

53 - PATIL, S. L. et al. The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for non-volatile memory and artificial synaptic device applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 962, n. p. 171024, 2023. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838823023277> >.

54 - SAHU, V. K. et al. On origin of resistive and capacitive contributions to impedance of memory states in Cu/TiO<sub>2</sub>/Pt RRAM devices by impedance spectroscopy. **Ceramics International**, v. 49, n. 2, p. 2215-2223, 2023. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884222033661> >.

55 - OMRI, K. et al. Tunability of impedance spectroscopy, electrical conductivity and optical properties of Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanostructures for optoelectronic device application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1002, n. p. 175252, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838824018395> >.

56 - PANDEY, A. et al. Work function modulation and charge transport studies of 100 MeV Au<sup>7+</sup> ions irradiated TiO<sub>2</sub> films for optoelectronic devices. **Optical Materials**, v. 143, n. p. 114180, 2023. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346723007528> >.

57 - HWANG, C. et al. In-situ crystallization of rutile-phased TiO<sub>2</sub> via the template effect using MoO<sub>2</sub> electrode for the metal-insulator-metal capacitor applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1003, n. p. 175514, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838824021017> >.

58 - CHEN, C. et al. Energy storage performance of sandwich structure dielectric composite by BNNS/TiO<sub>2</sub> Co-doping for the high electric field capacitor. **Journal of Power Sources**, v. 624, n. p. 235551, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775324015039> >.

59 - TIAN, T. et al. Influence of TiO<sub>2</sub> doping on the grain growth and electrical properties of ZnO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based varistor ceramics. **Journal of Alloys and**

**Compounds**, v. 1008, n. p. 176657, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838824032444> >.

60 - ZHANG, H. et al. Effect of co-doping Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with equal amount of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the electrical properties of TiO<sub>2</sub>-based varistors. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 163, n. p. 107568, 2023. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800123002615> >.

61 - LIU, G. et al. Study on electro-optical dual-control color-changing and energy-storage device based on Mo-WO<sub>3</sub> and Al-TiO<sub>2</sub> thin film electrode. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 170, n. p. 113378, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700324013686> >.

62 - PAL, R. et al. Photo-annealed electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers as ion-storage layer for self-rechargeable Zn-based electrochromic energy storage device. **Journal of Power Sources**, v. 621, n. p. 235308, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775324012606> >.

63 - SAVCHUK, T. P. et al. Synthesis and investigation of multifunctional TiO<sub>2</sub> photocatalysts modified by metal nanoparticles. **Catalysis Communications**, v. 187, n. p. 106907, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736724000670> >.

64 - NGAN, A. et al. Ambient solar-driven selenate reduction and removal from industrial brine using TiO<sub>2</sub>-based buoyant photocatalysts. **Water Research**, v. n. p. 122761, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135424016609> >.

65 - ALIOFKHAZRAEI, M. et al. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. **Applied Surface Science Advances**, v. 5, n. p. 100121, 2021. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666523921000672> >.

66 - MATYKINA, E. et al. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. **Applied Surface Science Advances**, v. 5, n. p. 2021. Disponível em: < [https://www.researchgate.net/publication/353368538\\_Review\\_of\\_plasma\\_electrolytic\\_oxidation\\_of\\_titanium\\_substrates\\_Mechanism\\_properties\\_applications\\_and\\_limitations](https://www.researchgate.net/publication/353368538_Review_of_plasma_electrolytic_oxidation_of_titanium_substrates_Mechanism_properties_applications_and_limitations) >.

67 - GARCIA, U. M. et al. COMPARAÇÃO E CONSTRUÇÃO DE REATORES DE "MILD" E "HARD ANODISATION" PARA FABRICAÇÃO DE ALUMINA ANÓDICA POROSA. **Química Nova**, v. 38, n. p. 2015. Disponível em: < <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150100> >.

68 - SIKORA, M. D. S. **Investigação do mecanismo de formação de lmes porosos de TiO<sub>2</sub> obtidos por anodização galvanostática**. 2011. f. Thesis - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos- UFSCar, Place, 2011. Disponível em: < <https://repositorio.ufscar.br/handle/20.500.14289/6208> >.

69 - SHAHEEN, A. **Band Structure and Electrical Conductivity in Semiconductors**. ed. Place: 2010. p. Disponível em: < [https://www.researchgate.net/publication/280092391\\_Band\\_Structure\\_and\\_Electrical\\_Conductivity\\_in\\_Semiconductors](https://www.researchgate.net/publication/280092391_Band_Structure_and_Electrical_Conductivity_in_Semiconductors) >.

70 - MARSCHALL, R. Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity. v. 24, n. 17, p. 2421-2440, 2014. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201303214> >.

71 - SAVAGE, N. et al. Composite n–p semiconducting titanium oxides as gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 79, n. 1, p. 17-27, 2001. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400501008437> >.

72 - FERRY, D. K. **Semiconductors: Bonds and Bands**. ed. Place: Institute of Physics Publishing, 2019. p. Disponível em: < <https://iopscience.iop.org/book/mono/978-0-7503-2480-9> >.

73 - LU, Q. et al. 2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions. v. 28 10, n. p. 1917-33, 2016. Disponível em: < <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201503270> >.

74 - LI, Q. **Electrochemical Anodization of Mg Alloys: Fundamentals and State-of-the-Art Progress** of In: SAJI, V. S.; SANKARA NARAYANAN, T. S. N., et al, (Ed.). **Electrochemical Anodization of Mg Alloys: Fundamentals and State-of-the-Art Progress** of Book. ed. Place: Springer International Publishing, 2022. p. 415-444. Disponível em: < [https://doi.org/10.1007/978-3-030-89976-9\\_19](https://doi.org/10.1007/978-3-030-89976-9_19) >.

75 - LEE, C.-C. et al. Effect of Anodization Treatment on the Thickness, Hardness, and Microstructural Characterization of Anodic Aluminum Oxide Film on AA 6061 and Critical Patent Analysis. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 31, n. 1, p. 667-681, 2022. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s11665-021-06205-1> >.

76 - ARAB, H. et al. Ni-Doped Titanium Dioxide Films Obtained by Plasma Electrolytic Oxidation in Refrigerated Electrolytes. **Surfaces**, v. 3, n. 2, p. 2020. Disponível em: < <https://doi.org/10.3390/surfaces3020013> >.

77 - KU, Y.; LEE, P.-C.; LUONG, G. K. T. Photocatalytic reduction of gaseous carbon dioxide over NiO/TiO<sub>2</sub> under UV light illumination. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 125, n. p. 291-296, 2021. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107021003710> >.

78 - CASTAÑEDA, C. et al. Caffeine photocatalytic degradation using composites of NiO/TiO<sub>2</sub>-F and CuO/TiO<sub>2</sub>-F under UV irradiation. **Chemosphere**, v. 288, n. p. 132506, 2022. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653521029787> >.

79 - JAVANBAKHT, V. Enhanced photocatalytic degradation of dye contaminants with TiO<sub>2</sub> immobilized on ZSM-5 zeolite modified with nickel nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 280, n. p. 2020. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652620345625> >.

80 - GONELL, F. et al. Copper-doped titania photocatalysts for simultaneous reduction of CO<sub>2</sub> and production of H<sub>2</sub> from aqueous sulfide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, n. p. 263-270, 2016. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731500346X> >.

81 - ANDERSON, J. Metal-promoted titania photocatalysis for destruction of nitrates and organics from aqueous environments. **Philosophical Transactions of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences**, v. 376, n. p. 20170060, 2017. Disponível em: < <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29175869/> >.

82 - EL-SAWAF, A. K. et al. A mesoporous Mo and N Co-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposite with enhanced photocatalytic efficiency. **RSC Advances**, v. 14, n. 5, p. 3536-3547, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2046206924002778> >.

83 - MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. p. 2007. Disponível em: < >.

84 - FEITOSA, R. P. et al. Cerium-Doped TiO<sub>2</sub> and Sepiolite Nanocomposites for Tetracycline Inactivation in Water Treatment. **ACS Applied Nano Materials**, v. n. p. 2024. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c01068> >.

85 - LAGHAEI, M. et al. Facile electrochemical anodisation for generating nanopores across visible light-responsive cerium-titanium oxide heterojunctions for environmental remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 5, p. 110341, 2023. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343723010801> >.

86 - RAJ, A. et al. Flash sintering enhanced co-doping TiO<sub>2</sub> with Fe and Cu to improve photocatalytic efficiency. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 45, n. 2, p. 116960, 2025. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221924008331> >.

87 - ULHAKIM, M. et al. Determining The Crystallite Size of TiO<sub>2</sub>/EG-Water XRD Data Using the Scherrer Equation. **INDONESIAN JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 14, n. p. 141, 2024. Disponível em: < [https://www.researchgate.net/publication/380303322\\_Determining\\_The\\_Crystallite\\_Size\\_of\\_TiO2EG-Water\\_XRD\\_Data\\_Using\\_the\\_Scherrer\\_Equation](https://www.researchgate.net/publication/380303322_Determining_The_Crystallite_Size_of_TiO2EG-Water_XRD_Data_Using_the_Scherrer_Equation) >.

88 - MAMBRINI, G. P. **Síntese de nanocristais coloidais de TiO<sub>2</sub> via método solvotermal**. 2008. 108 f. Thesis (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Place, 2008. Disponível em: < <https://repositorio.ufscar.br/handle/20.500.14289/6132> >.

89 - SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 760-762, 1957. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/ac60125a006> >.

90 - VARGAS, W.; NIKLASSON, G. Applicability Conditions of the Kubelka-Munk Theory. **Applied optics**, v. 36, n. p. 5580-6, 1997. Disponível em: < >.

91 - DE ARAÚJO, M. A. et al. Contrasting transient photocurrent characteristics for thin films of vacuum-doped “grey” TiO<sub>2</sub> and “grey” Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, n. p. 339-352, 2018. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337318304958> >.

92 - TRIVINHO-STRIXINO, F. et al. Anodization Time Effect on Silver Particles Deposition on Anodic Oxide Coating over Al Produced by Plasma Electrolytic Oxidation. **Plasma**, v. 6, n. 2, p. 235-249, 2023. Disponível em: < <https://doi.org/10.3390/plasma6020018> >.

93 - KHAN, H.; SHAH, M. U. H. Modification strategies of TiO<sub>2</sub> based photocatalysts for enhanced visible light activity and energy storage ability: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 111532, 2023. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343723022716> >.

94 - PITRE, S. P.; YOON, T. P.; SCAIANO, J. C. Titanium dioxide visible light photocatalysis: surface association enables photocatalysis with visible light irradiation. **Chem Commun (Camb)**, v. 53, n. 31, p. 4335-4338, 2017. Disponível em: < <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cc/c7cc01952a> >.

95 - VIJAYARANGAN, R. et al. Rationalizing Fe-Modified TiO<sub>2</sub> through doping, composite formation, and single-phase structuring for enhanced photocatalysis via inter- and intra-charge transfers. **Materials Science and Engineering: B**, v. 309, n. p. 117652, 2024. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510724004811> >.

96 - MITTAL, D. et al. Intervalence charge transfer and thermodynamic effects on the photocatalytic performance of Fe/Mo single and codoped TiO<sub>2</sub> thin films. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 3, p. 234, 2019. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0248-3> >.

97 - AHMADI, M. et al. Enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction via synergistic tungsten–nitrogen co-doping and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction engineering of TiO<sub>2</sub>. **Catalysis Today**, v. 468, n. p. 115728, 2026. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586126000520> >.

## 10. APÊNDICE

A Tabela 25 foi inserida abaixo para consulta dos parâmetros físico químicos de todas as amostras utilizadas no trabalho.

Tabela 25 – Tabela das médias dos valores dos parâmetros físico-químicos aferidos no início de cada experimento.

Média dos parâmetros físico-químicos - Eletrólito/ elemento incorporante				
Eletrólito/ incorporante	condutividade mS/cm	Resistividade $\Omega$ /cm.	pH	Temperatura °C
H3PO4 / Branco	8,855	113	1,5	25,4
NH4OH/Branco	13,05	76	9,76	26,4
Citrato/Branco	24,05	41	8,16	24,95
H2SO4/Branco	29,85	33	0,625	23,55
H2SO4/Ce	27,7	36	1,385	27,45
Solução aquosa Ce	19,24	51,5	1,93	25,25
Citrato/Ce	27	37	5,89	25,95
H3PO4 / Nb	21	47,5	1,165	25,9
H3PO4 / Ni	14,255	70	1,555	26,05
NH4OH/Cu	16,89	58,5	9,255	27,9
NH4OH/Mo	15,45	64,5	9,695	26,65
H3PO4 / Mo	14,41	69	1,505	25,8
NH4OH/W	12,155	82	9,575	25,7
H3PO4 / W	14,43	68,5	1,615	25,65
NH4OH/ Mo-W	16,5	60	9,37	27,8
H3PO4 / Mo-W	15,01	66,5	1,47	25,95
NH4OH /Mo-Fe	14,795	67	9,81	27,4
H3PO4 /Mo-Fe	13,905	71,5	1,395	26,8
NH4OHW-Fe	12,575	79	10,215	26,6
H3PO4/W-Fe	14,93	66,5	1,425	26
H3PO4/Fe	14,3	69,5	1,395	26,15
NH4OH /Fe	10,835	92,5	10,32	27,15

Fonte: o próprio autor