

# CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Estudos

Sobre

as

Propriedades, Processamento e  
Produção de Materiais

Sergio Bitencourt Araújo Barros  
(Organizador)

 EDITORA  
ARTEMIS  
2020

# CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Estudos

Sobre

as

Propriedades, Processamento e  
Produção de Materiais

Sergio Bitencourt Araújo Barros  
(Organizador)

 EDITORA  
ARTEMIS  
2020

2020 by Editora Artemis  
Copyright © Editora Artemis  
Copyright do Texto © 2020 Os autores  
Copyright da Edição © 2020 Editora Artemis  
**Edição de Arte:** Bruna Bejarano  
**Diagramação:** Helber Pagani de Souza  
**Revisão:** Os autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*.  
Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento, desde que sejam atribuídos créditos aos autores, e sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

**Editora Chefe:**

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Antonella Carvalho de Oliveira

**Editora Executiva:**

Viviane Carvalho Mocellin

**Organizador:**

Sergio Bitencourt Araújo Barros

**Bibliotecário:**

Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

**Conselho Editorial:**

Prof. Dr. Adalberto de Paula Paranhos, Universidade Federal de Uberlândia

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Amanda Ramalho de Freitas Brito, Universidade Federal da Paraíba

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Angela Ester Mallmann Centenaro, Universidade do Estado de Mato Grosso

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Carmen Pimentel, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Catarina Castro, Universidade Nova de Lisboa, Portugal

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Cláudia Neves, Universidade Aberta de Portugal

Prof. Dr. Cleberton Correia Santos, Universidade Federal da Grande Dourados

Prof. Dr. Eduardo Eugênio Spers, Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Eloi Martins Senhoras, Universidade Federal de Roraima

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Elvira Laura Hernández Carballido, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Emilas Darlene Carmen Lebus, Universidad Nacional del Nordeste/ Universidad Tecnológica Nacional, Argentina

Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass, Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Iara Lúcia Tescarollo Dias, Universidade São Francisco

Prof. Dr. Ivan Amaro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Ivânia Maria Carneiro Vieira, Universidade Federal do Amazonas

Prof. Me. Javier Antonio Albornoz, University of Miami and Miami Dade College, USA

Prof. Dr. Joaquim Júlio Almeida Júnior, UniFIMES - Centro Universitário de Mineiros



Prof. Dr. Juan Diego Parra Valencia, Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín, Colômbia  
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli, Universidade Estadual Paulista  
Prof.ª Dr.ª Livia do Carmo, Universidade Federal de Goiás  
Prof.ª Dr.ª Luciane Spanhol Bordignon, Universidade de Passo Fundo  
Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, Universidade Estadual Paulista  
Prof.ª Dr.ª Maria Aparecida José de Oliveira, Universidade Federal da Bahia  
Prof.ª Dr.ª Maria do Céu Caetano, Universidade Nova de Lisboa, Portugal  
Prof.ª Dr.ª Maria do Socorro Saraiva Pinheiro, Universidade Federal do Maranhão  
Prof.ª Dr.ª Mauriceia Silva de Paula Vieira, Universidade Federal de Lavras  
Prof.ª Dr.ª Odara Horta Boscolo, Universidade Federal Fluminense  
Prof.ª Dr.ª Patrícia Vasconcelos Almeida, Universidade Federal de Lavras  
Prof. Dr. Rodrigo Marques de Almeida Guerra, Universidade Federal do Pará  
Prof. Dr. Sergio Bitencourt Araújo Barros, Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Sérgio Luiz do Amaral Moretti, Universidade Federal de Uberlândia  
Prof. Dr. Turpo Gebera Osbaldo Washington, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Peru  
Prof. Dr. Valter Machado da Fonseca, Universidade Federal de Viçosa  
Prof.ª Dr.ª Vanessa Bordin Viera, Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. Wilson Noé Garcés Aguilar, Corporación Universitaria Autónoma del Cauca, Colômbia

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**(eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)**

C569 Ciência e tecnologia [recurso eletrônico] : estudos sobre as propriedades, processamento e produção de materiais / Organizador Sergio Bitencourt Araújo Barros. – Curitiba, PR: Artemis, 2020.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

Edição bilíngue

ISBN 978-65-87396-18-7

DOI 10.37572/EdArt\_187261020

1. Materiais – Ciência e tecnologia. 2. Química verde. 3. Sustentabilidade. I. Barros, Sergio Bitencourt Araújo.

CDD 577.14

**Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422**

## APRESENTAÇÃO

A coletânea intitulada **“Ciência e Tecnologia: Estudos sobre as Propriedades, Processamento e Produção de Materiais”** contempla resultados de pesquisas na área de química da matéria condensada, envolvendo conceitos de Química Verde, sustentabilidade e tecnologia.

A obra é iniciada com capítulos que versam sobre desenvolvimento de materiais sustentáveis e suas aplicações, como o uso de rejeitos de frutos aplicados como inibidores de corrosão de aço carbono, desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes na purificação de sistemas aquosos contaminados por corante, assim como uma minuciosa revisão sobre a ampla gama de microorganismos existentes no meio ambiente capaz de biodegradar uma grande variedade de polímeros. Nos capítulos seguintes são tratadas a otimização de sistemas e materiais que são normalmente usados em impressão 3D de objetos e na fabricação de dispositivos eletrônicos; a preparação de material cerâmico com grande potencial em aplicações odontológicas; o aproveitamento de finos de resíduos de minério de manganês pelo processo de pelotização e, finalmente, a utilização de resíduos de minério de manganês para obtenção de compósitos com matriz metálica de alumínio.

O livro tem como foco apresentar aos leitores diferentes aspectos de pesquisas e aplicações da química da matéria condensada e de suas áreas correlatas no desenvolvimento de materiais e tecnologias que incentivem a sustentabilidade e tecnologias.

As pesquisas que integram a obra são de grande valia para o meio acadêmico, fornecendo subsídios teóricos para futuras investigações científicas, podendo ser usados desde o ensino dos temas abordados, para o desenvolvimento de projetos de trabalhos de conclusão de curso e pesquisas, para a atualização do estado da arte na área de degradação de polímeros, tratamento de efluentes, dentre outros.

Aos autores da obra, quero parabenizar pela qualidade dos artigos e agradecer por disponibilizá-los aos leitores por meio da Editora Artemis. Aos leitores, convido a apreciarem e examinarem a obra **“Ciência e Tecnologia: Estudos sobre as Propriedades, Processamento e Produção de Materiais”**.

Enfim, desejo-lhes uma excelente leitura!

Prof. Dr. Sergio Bitencourt Araújo Barros

## SUMÁRIO

### **CAPÍTULO 1 ..... 1**

ESTUDO DO SINERGISMO DO PÓ DA CASCA DE CACAU E MAMONA COMO INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO

Lhaira Souza Barreto  
Thássia Félix de Almeida  
André de Mendonça Santos  
Fernando Cotting  
Franco Dani Rico Amado  
Vera Rosa Capelossi

**DOI 10.37572/EdArt\_1872610201**

### **CAPÍTULO 2 .....13**

AUMENTO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA INDUZIDA POR FILMES HETEROESTRUTURADOS DE TiO<sub>2</sub>/Pt/SnO<sub>2</sub>

Elias de Souza Monteiro Filho  
Glaucio de Oliveira Testoni  
Rafael Aparecido Ciola Amoresi  
Glaucio Meireles Mascarenhas Morandi Lustosa  
João Paulo de Campos da Costa  
Marcelo Vianna Nogueira  
Miguel Ruiz  
Maria Aparecida Zaghete Bertochi  
Elson Longo da Silva  
Leinig Antonio Perazolli

**DOI 10.37572/EdArt\_1872610202**

### **CAPÍTULO 3 .....31**

MICROORGANISMOS NA BIODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS EM MEIO AQUOSO

Lhaira Souza Barreto  
Erika Emanuele Gomes da Silva  
Josiane Dantas Viana Barbosa  
Sara Horácio de Oliveira Maciel  
Yêda Medeiros Bastos de Almeida Glória  
Maria Vinhas

**DOI 10.37572/EdArt\_1872610203**

### **CAPÍTULO 4 .....49**

ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TÉRMICA DO PLA PROCESSADO POR MANUFATURA ADITIVA

Felipe Lopes Fonseca da Silva  
Nirlei Santos de Lima  
Luciana Sgarbi Rossino  
Marcos Dorigão Manfrinato

**DOI 10.37572/EdArt\_1872610204**

<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>62</b>
ESTUDO DE SUPERFÍCIE E MORFOLÓGICO DE FILMES FINOS BASEADOS NO POLÍMERO SEMICONDUTOR CONJUGADO PBTTT-C14	
José Enrique Eirez Izquierdo	
Marco Roberto Cavallari	
Marcelo Goncalves Honnicke	
Fernando Josepetti Fonseca	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1872610205</b>	
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>	<b>75</b>
ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DE DOIS SISTEMAS CERÂMICOS SINTERIZADOS DE 3Y-TZP	
Fabiola Stahlke Prado	
Cláudio Machado Junior	
Renato Panegaci dos Santos	
Alejandra Hortencia Miranda González	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1872610206</b>	
<b>CAPÍTULO 7 .....</b>	<b>84</b>
APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS PARA OBTENÇÃO DE PELOTAS	
Milton Teles Neto	
Margarida Márcia Fernandes Lima	
Rhelman Rossano Urzedo Queiroz	
Rosa Malena Fernandes Lima	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1872610207</b>	
<b>CAPÍTULO 8 .....</b>	<b>98</b>
SINTERIZAÇÃO AO NATURAL DE COMPÓSITOS COM MATRIZ DE ALUMÍNIO REFORÇADOS COM 5%p, 10%p e 15%p DE RESÍDUOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS	
Margarida Márcia Fernandes Lima	
Vítor Martins Incalado	
Rhelman Rossano Urzedo Queiroz	
Rosa Malena Fernandes Lima	
<b>DOI 10.37572/EdArt_1872610208</b>	
<b>SOBRE O ORGANIZADOR .....</b>	<b>118</b>
<b>ÍNDICE REMISSIVO .....</b>	<b>119</b>

# CAPÍTULO 2

## AUMENTO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA INDUZIDA POR FILMES HETEROESTRUTURADOS DE $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{SnO}_2$

Data de submissão: 25/08/2020

Data de aceite: 15/10/2020

### **Marcelo Vianna Nogueira**

Universidade Estadual Paulista, Instituto  
de Química de Araraquara – SP [http://  
lattes.cnpq.br/4045322928232266](http://lattes.cnpq.br/4045322928232266)

### **Elias de Souza Monteiro Filho**

Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP  
<http://lattes.cnpq.br/8345369170292667>  
<https://orcid.org/0000-0003-1299-0956>

### **Miguel Ruiz**

Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP  
<http://lattes.cnpq.br/7875454594123419>

### **Glaucio de Oliveira Testoni**

Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP

### **Maria Aparecida Zaghete Bertochi**

Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP  
<http://lattes.cnpq.br/3233942511496583>

### **Rafael Aparecido Ciola Amoresi**

Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP  
<http://lattes.cnpq.br/8707282182865970>

### **Elson Longo da Silva**

Universidade Federal de São Carlos  
<http://lattes.cnpq.br/9848311210578810>

### **Glauco Meireles Mascarenhas**

#### **Morandi Lustosa**

Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP  
<http://lattes.cnpq.br/1197348944362139>  
<https://orcid.org/0000-0002-5069-4544>

### **Leinig Antonio Perazolli**

Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP  
<http://lattes.cnpq.br/3822723627284619>  
<https://orcid.org/0000-0003-1153-2742>

### **João Paulo de Campos da Costa**

Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química de Araraquara – SP  
<http://lattes.cnpq.br/8858936007411264>  
<http://orcid.org/0000-0002-7366-6829>

RESUMO: Neste trabalho, a atividade fotocatalítica na descoloração do azul de metileno (MB) em solução foi aumentada intercalando uma camada de Pt entre  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  semicondutores, que produziram uma heteroestrutura do tipo  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$  usada.



Os filmes porosos e a camada de platina foram obtidos por deposição eletroforética e DC Sputtering, respectivamente, e ambos foram caracterizados morfológica e estruturalmente por FE-SEM e XRD. Os filmes com a intercâmara de Pt foram avaliados quanto à atividade fotocatalítica por meio da exposição à luz ultravioleta. Um aumento na eficiência de 22% foi obtido para esses filmes em comparação com aqueles sem deposição de platina. Estudos de reaproveitamento dos filmes apontaram alta eficiência e recuperação do fotocatalisador, tornando a metodologia favorável para a construção de reatores fotocatalíticos de leito fixo. Uma proposta associada com o mecanismo é discutida neste trabalho em termos da diferença na barreira Schottky entre os semicondutores e o ciclo de transferência e captura de elétrons. Esses são fatores fundamentais para impulsionar a eficiência fotocatalítica.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatalise, dióxido de titânio, dopagem, Azul de Metileno.

## INCREASED PHOTOCATALYTIC ACTIVITY INDUCED BY $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{SnO}_2$ HETEROSTRUCTURED FILMS

ABSTRACT: In this work, a high photocatalytic activity was attained by intercalating a Pt layer between  $\text{SnO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  semiconductors, which yielded a  $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{SnO}_2$  - type heterostructure used in the discoloration of blue methylene (MB) solution. The porous films and platinum layer were obtained by electrophoretic deposition and DC Sputtering, respectively, and were both characterized morphologically and structurally by FE-SEM and XRD. The films with the Pt interlayer were evaluated by photocatalytic activity through exposure to UV light. An increase in efficiency of 22% was obtained for these films compared to those without platinum deposition. Studies on the reutilization of the films pointed out high efficiency and recovery of the photocatalyst, rendering the methodology favourable for the construction of fixed bed photocatalytic reactors. A proposal associated with the mechanism is discussed in this work in terms of the difference in Schottky barrier between the semiconductors and the electrons transfer and trapping cycle. These are fundamental factors for boosting photocatalytic efficiency; KEYWORDS: Photocatalysis, titanium dioxide, doping, methylene blue.

### 1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental se tornou um dos maiores desafios de nosso tempo, com suas consequências imensuráveis para as criaturas vivas que transcendem as fronteiras geográficas. Uma das principais preocupações que merecem atenção especial é a escassez iminente de recursos hídricos decorrente do crescimento populacional global acelerado e contínuo e o consequente aumento do consumo desses recursos limitados. Considerando as áreas onde o abastecimento de água não atende a demanda, o reuso da água é visto como uma alternativa adequada

para o enfrentamento dessa questão. Entre os principais poluentes que contribuem substancialmente para a degradação ambiental estão os efluentes urbanos e produtos químicos manufacturados em geral, incluindo pesticidas, corantes, lubrificantes, fertilizantes e detergentes [1,2]. A necessidade de tecnologias sustentáveis mais eficientes e menos onerosas para o tratamento de efluentes e para o controle da poluição ambiental tornou-se essencialmente uma questão de grande relevância. Corantes orgânicos sintéticos com genotoxicidade, mutagênicos e potencial carcinogênico têm sido amplamente estudados devido aos efeitos indesejáveis de sua exposição à biota. Devido à sua natureza, quando esses corantes são lançados na água do efluente, eles são altamente detectáveis, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm, causando uma mudança marcante na cor dos rios [3,4].

Um dos processos alternativos empregados no tratamento de água é a fotocatalise heterogênea. Este processo atende adequadamente aos parâmetros de qualidade definidos e pode ser claramente considerado uma tecnologia limpa, uma vez que não há formação de produtos sólidos como lodo nos processos de tratamento biológico. Durante sua degradação, os compostos orgânicos não são apenas transferidos de fase, mas também são destruídos e convertidos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos; este é um tratamento bem conhecido que se baseia na geração de radicais  $\text{OH} \cdot$  [5–7].

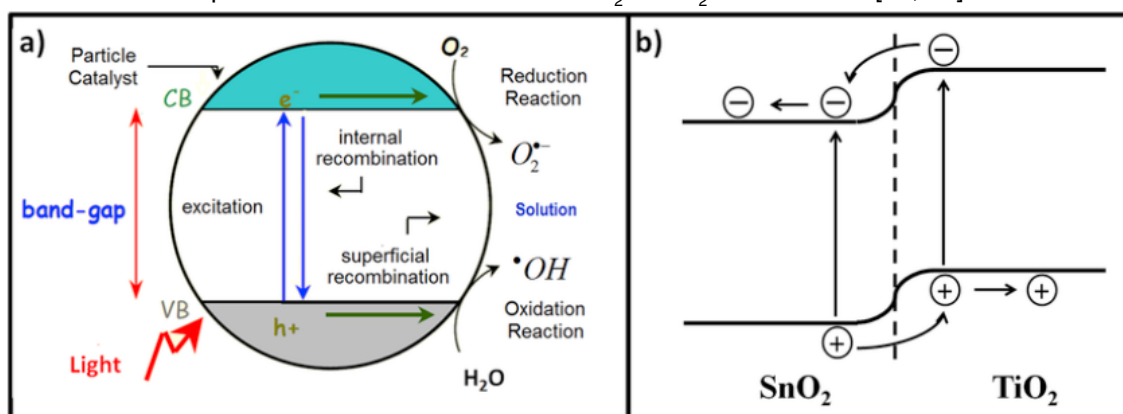
O processo fotocatalítico envolve essencialmente a ativação de semicondutores como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  [8,9],  $\text{ZnO}$  [10], entre outros, através da incidência de luz solar ou luz artificial. Entre esses semicondutores, o  $\text{TiO}_2$  tem atraído muita atenção devido às suas características adequadas. No entanto, devido às limitações intrínsecas deste semicondutor no que diz respeito ao seu desempenho fotocatalítico, muito foco tem sido colocado no estudo de heteroestruturas combinadas com outros semicondutores como o  $\text{SnO}_2$  [11,12].

O semicondutor  $\text{TiO}_2$  é foto ativado por meio da exposição à luz ultravioleta com energia equivalente à energia do bandgap, em torno de 3,2 eV. A luz excita os elétrons da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), levando ao surgimento de um buraco eletrônico ( $h^+$ ) na VB, que, em meio aquoso, promove a formação de radicais  $\text{OH} \cdot$ . O elétron foto-excitado na CB pode ser capturado pelo oxigênio molecular adsorvido na superfície do semicondutor ( $\text{O}_2$  (ads)), que é reduzido a radicais superóxido ( $\text{O}_2 \cdot^-$ ). Ambos  $\text{OH} \cdot$  e  $\text{O}_2 \cdot^-$  são responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos. O principal objetivo da realização de estudos fotocatalíticos é aumentar o tempo de recombinação de  $e^- / h^+$  (Fig. 1a) [13-15].

$\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  são semicondutores com diferentes energias de bandgap. Quando esses semicondutores são obtidos como heteroestruturas e são submetidos à excitação de luz, percebe-se a ocorrência de uma transferência de carga dos

fotoelétrons gerados do  $\text{TiO}_2$  para o  $\text{SnO}_2$ . Isso leva a um aumento no tempo de recombinação, como pode ser observado no modelo proposto mostrado na Fig. 1b [16,17]. Yaan Cao [17] relatou ter produzido filmes heteroestruturados de  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  onde eles mostraram que quando os componentes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  dos catalisadores são acessíveis aos reagentes na superfície do catalisador, melhoras nas eficiências de degradação fotocatalítica em comparação com as obtidas com  $\text{TiO}_2$  são observadas.

Figura 1: (a) Ativação de um semiconductor por absorção de radiação ultravioleta (adaptado de Ziolli et al., 1998 [13]). (b) Diagrama esquemático do processo de transferência de carga no duplo filme heteroestruturado de  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  em camadas [17, 37]



Para evitar a recombinação de cargas foto geradas, alguns dos métodos empregados incluem a formação de compósitos por meio da incorporação de alguns metais no semiconductor [18,19], misturas de óxidos comerciais incluindo  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Ag}_2\text{O}$  [20], soluções sólidas de  $\text{Ti}_x\text{Sn}_x\text{O}_2$  [21], heterojunções como  $\text{Ag}_3\text{VO}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{ZnO}$  [22],  $\text{Cu}_2\text{O} / \text{Bi}_2\text{O}_3$  [23],  $\text{SnO}_2 / \text{TiO}_2$  [24] e a decoração de semicondutores com nanopartículas metálicas [25]. Todos esses métodos foram relatados como tendo levado a um aumento na eficiência fotocatalítica, proporcionando uma maior separação de carga e, conseqüentemente, maior disponibilidade de sítios ativos em comparação com o uso de  $\text{TiO}_2$  puro [26]. O uso de Pt metálico vem com muitos efeitos positivos subjacentes, incluindo o aumento na separação do par de buracos de elétrons ( $e^- / h^+$ ) por meio do aprisionamento de elétrons foto gerados e a aceleração do processo de formação de radicais superóxidos. Outros efeitos que merecem destaque são a modificação das propriedades de adsorção da superfície do fotocatalisador e a melhoria da condutividade e interação entre os óxidos, favorecendo a migração de cargas para a superfície e contribuindo assim para o aumento do poder catalítico dos óxidos.

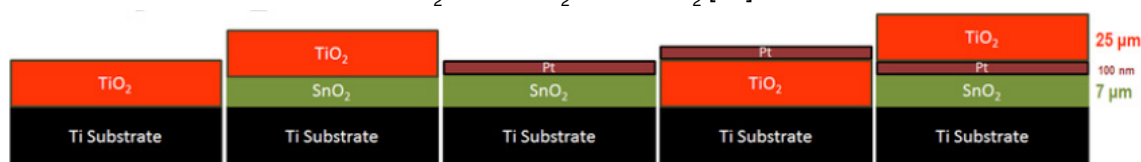
Perazolli et al. [20] publicaram os resultados de seu estudo sobre a heteroestrutura  $\text{SiO}_2 / \text{Ag} / \text{TiO}_2$ , onde obtiveram um poder fotoativo maior que o do P25 - Degussa. Os autores atribuíram a alta fotoatividade alcançada em sua investigação à formação de uma interface metálica de prata entre as partículas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . Outros trabalhos publicados na literatura [27,28] relataram o uso de metal nos semicondutores diretamente sobre a superfície onde ocorre a atividade fotocatalítica.

É importante notar, no entanto, que em grande parte poucos pesquisadores relataram o uso de metais na região de interface entre os dois semicondutores. Com base na importância dos processos de oxidação avançada e fotocatalise heterogênea nos processos de inativação de corantes, os experimentos desenvolvidos neste trabalho tiveram como objetivo a obtenção de filme heteroestruturado de  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$  levando em consideração a relação entre as heteroestruturas de  $\text{TiO}_2 / \text{Pt}$  e  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  para atividade fotocatalítica na descoloração do corante azul de metileno (MB). Uma camada de platina metálica foi empregada em nossa investigação, onde desempenhou o papel de condutor de elétrons entre as camadas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ . Claramente, o objetivo principal da obtenção de filmes fotocatalíticos com propriedades aprimoradas como resultado da deposição de platina é verificar a viabilidade da construção de reatores fotocatalíticos de leito fixo [37].

## 2. EXPERIMENTAL

A Fig. 2 mostra um esquema de filmes heteroestruturados investigados neste trabalho. Todos os filmes foram depositados sobre substrato de Ti. Este substrato foi escolhido devido à sua resistência à corrosão por oxidação, alta mecânica resistência e a capacidade de suportar altas temperaturas durante tratamento térmico (até 1668 °C). Além disso, o substrato possui baixa densidade (40% da densidade do aço) o que facilita seu manuseio e tem afinidade química com  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ .

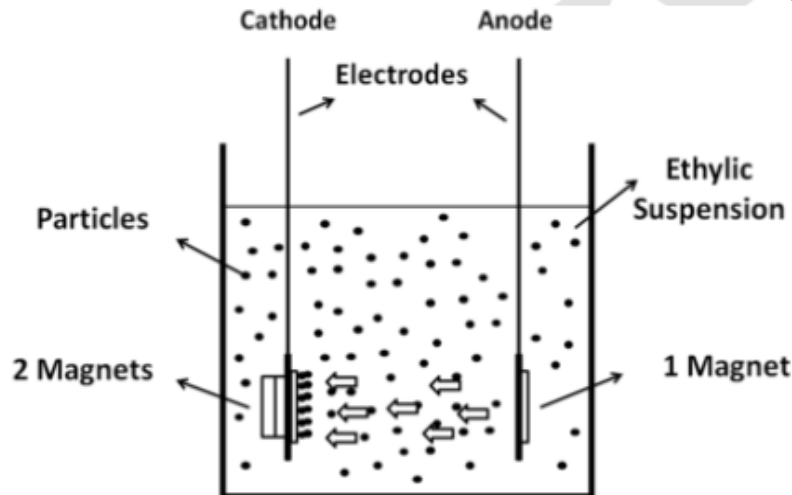
Figura 2: Esquema dos filmes heteroestruturados preparados:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2 / \text{Pt}$ ,  $\text{TiO}_2 / \text{Pt}$  e  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$  [37].



A deposição dos filmes foi realizada pela técnica de deposição eletroforética (EPD) com cada substrato constituído por 1,0 mm de espessura e tamanho padrão de 2 × 1 cm. Os substratos foram lixados (lixa 1000) em plataforma giratória por 5 min a 60 rpm visando atingir uma superfície homogênea de modo a facilitar a adesão e fixação das partículas. Os pós foram depositados sobre uma área de 1,5 × 1,0 cm. O processo EPD foi aplicado para a deposição de partículas de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . Esta técnica foi amplamente reconhecida como um dos mecanismos mais versáteis quando se trata de processamento materiais particulados em virtude do fato de implicar em baixo custo e tempo de trabalho rápido. Além disso, a técnica tem a capacidade de adaptar a deposição de acordo com a forma do substrato além de envolver equipamentos simples. Como parte do experimental procedimento, isopropanol e etanol foram usados para preparar suspensões de partículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ , respectivamente. O sistema de célula eletrolítica usado para deposição

foi formado por um par de eletrodos (dois substratos de Ti), um copo de vidro e suspensão alcoólica (25 mL) contendo o óxido, Fig. 3. Os substratos de Ti foram colocados à distância de 20 mm e imerso na solução contendo as partículas. Através do uso de uma fonte de alta tensão (Fug - energia de alta tensão série de alimentação HCP 350-6500), uma tensão de 1,5 kV e 2,0 mA foi aplicada durante períodos de tempos definidos para cada tipo de filme conforme especificado abaixo e os óxidos foram depositados no eletrodo negativo (cátodo).

Figura 3: Sistema de deposição eletroforética desenvolvido pelos autores [11-37].



O primeiro objetivo era determinar o tempo de deposição de partículas de  $\text{SnO}_2$  de modo a obter um filme com espessura homogênea e com cobertura da superfície do substrato. Para a deposição das partículas de  $\text{SnO}_2$  por EPD, foi preparada uma suspensão utilizando 20 mL de etanol e 10 mg de pó de dióxido de estanho comercial (CF Cesbra com 99,9% de pureza e diâmetro médio de partícula de  $0,15 \mu\text{m}$ ) com a adição de 10mg de polimetilmetacrilato (PMMA) para aumentar a carga superficial das partículas e melhorar a deposição. A suspensão foi homogeneizada em ultrassom por 5 min. O processo de deposição foi testado aplicando 1,5 kV por 5, 10, 15 e 20 min. O filme obtido em tempos menores não apresentou o recobrimento total do substrato. Em contrapartida, o filme obtido quando a tensão foi aplicada por 20 min apresentou maior deposição de partículas, resultando em maior cobertura do substrato.

Para a deposição das camadas de  $\text{TiO}_2$ , os testes de deposição foram realizados por 5, 10, 15 e 20 min sob 1,5 kV com 10mg de  $\text{TiO}_2$  comercial em pó (Vetec, 98% de pureza, diâmetro médio de partícula: 100 nm) e 20 mL de álcool isopropílico. A solução foi posteriormente submetida para ultrassom por 5 min para permitir a homogeneização das partículas. Foi feito um ajuste nos eletrodos com um ímã conforme mostrado na Fig. 3, onde se pode observar o surgimento de um campo magnético no sistema, o que contribuiu para aumentar a deposição das partículas. Este acoplamento magnético com uma adaptação dos eletrodos da célula mostrou-se eficiente; isso foi fundamental para a obtenção de um filme homogêneo com boa adesão ao substrato em menos tempo. Os filmes obtidos após 15 e 20 min



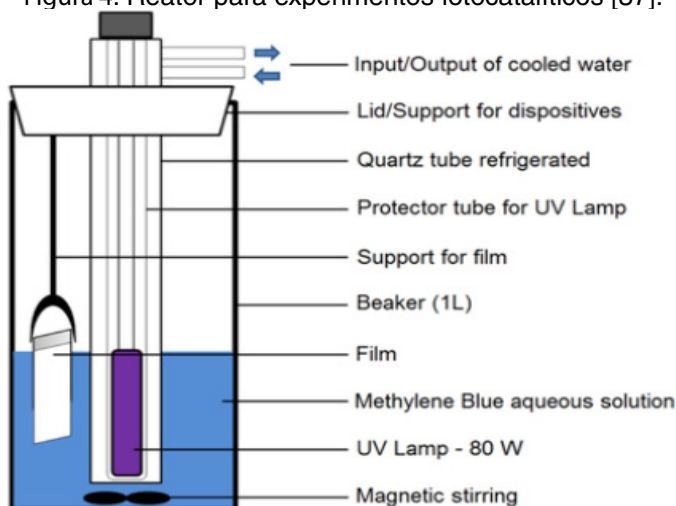
de deposição exibiram uma superfície com trincas em função do maior tempo de deposição das partículas. Por outro lado, para o filme depositado por 5 min, o tempo não foi suficiente para permitir a cobertura da superfície do substrato. Assim, 10 min foi escolhido como o tempo de deposição adequado para a obtenção da camada de  $\text{TiO}_2$ .

Após a deposição das camadas, os filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  foram tratados termicamente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  / 60 min em forno de micro-ondas. A camada de platina foi depositada por DC Sputtering na superfície da amostra após a deposição e tratamento térmico da camada de partículas de  $\text{SnO}_2$ . Para tanto, foi empregado o Sputter Equipment Denton Vacuum DV - 502A acoplado a uma fonte de energia Sorensen DCS 600-1,7, sob tensão de 350 V, o qual foi aplicado por 10 min com corrente de 0,07 A. O tempo de deposição da camada de platina foi fixado em 10 min após a realização dos testes para obter uma superfície homogênea e baixa rugosidade superficial.

A análise XRD (difração de raios X) utilizando equipamento Rigaku modelo RINT2000 para análise da fase cristalina foi realizada com condições experimentais variando de  $20\text{ }^\circ$  a  $80\text{ }^\circ$  com incremento de  $2\theta = 0,02\text{ }^\circ$  e radiação de cobre, 40kV e 20mA. Para a avaliação da morfologia dos filmes foi utilizado o FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) - modelo JEOL 7500F.

Os experimentos de fotocatalise foram realizados em um reator de leito fixo utilizando uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 80 W em tubo de quartzo mantido em temperatura controlada ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ). 300 mL de solução aquosa do corante azul de metileno (MB) foram usados na concentração de  $5,0 \times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  com exposição à radiação UV por 120 min. Os filmes foram fixados e imersos em solução, com a superfície dos filmes voltada para a lâmpada ultravioleta (Fig. 4). Durante todo o processo, o sistema foi mantido a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , com agitação magnética e borbulhamento de ar atmosférico. Foram retiradas alíquotas nos períodos de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min para análise em espectrofotômetro de varredura UV-Vis (Femto Cirrus 80PR) visando a obtenção dos espectros de absorção e posterior cálculo da porcentagem de descoloração da solução aquosa de MB [29,30]. Para determinar a concentração de corante de um determinado período para outro, uma correlação linear foi calculada em termos da descoloração do corante e a absorbância em  $\lambda_m = 670\text{ nm}$ .

Figura 4: Reator para experimentos fotocatalíticos [37].



O método de cálculo em relação à descoloração foi baseado em equação (1):

$$Disc = \left( \frac{1 - A_{670}(t)}{A_{670}(0)} \right) \times 100 \quad (1)$$

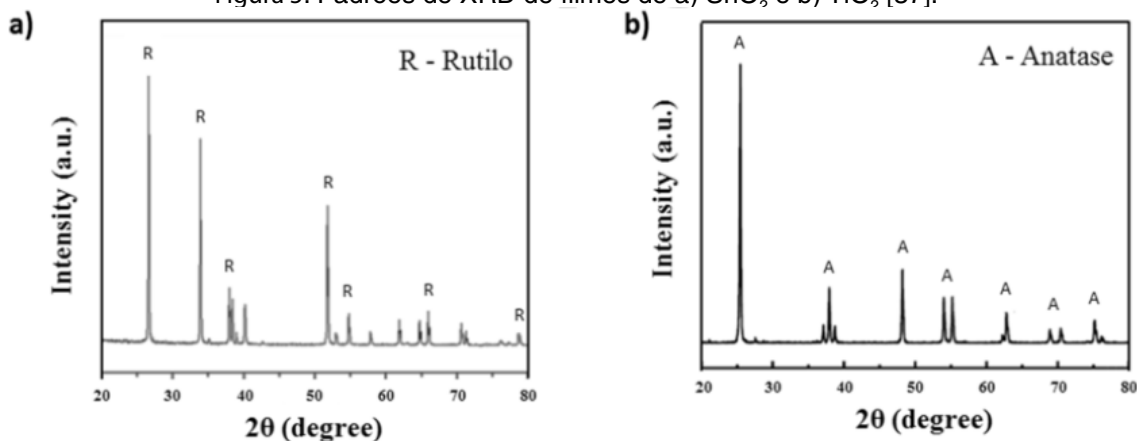
Onde  $A_{670}$  é a absorvância em  $\lambda_m = 670 \text{ nm}$

Após a utilização dos filmes no processo fotocatalítico, foram realizados testes de reaproveitamento onde os filmes passaram por ciclos de limpeza. Esses ciclos envolvem a imersão dos filmes em uma solução de 20 mL de etil contendo 1 M de NaOH por 5 min antes de lavá-los com água destilada. O filme lavado foi posteriormente empregado para a foto descoloração de uma nova solução aquosa MB.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

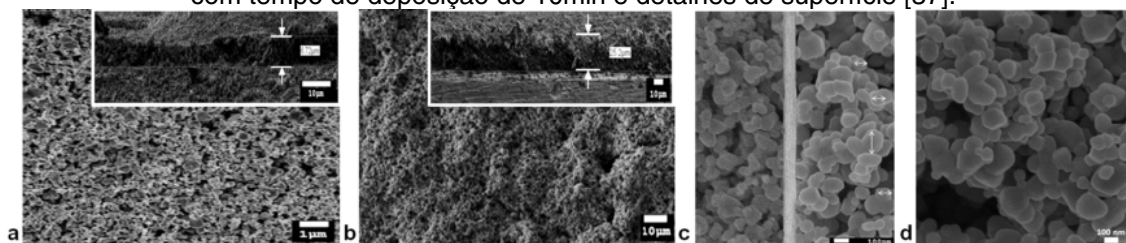
Os filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  foram caracterizados estruturalmente por XRD conforme ilustrado na Fig. 5. A Fig. 5a mostra o difratograma para o filme de  $\text{SnO}_2$  indicando a fase cristalina rutilo (Cartão JCPDS No. 41-1445). Os picos observados mostram os planos cristalográficos característicos essencialmente típicos de amostras policristalinas. Além disso, alguns outros picos que podem ser identificados aparecendo com menos intensidade são atribuídos ao substrato de titânio. A Fig. 5b mostra a análise de XRD do filme de  $\text{TiO}_2$  obtido. Os picos observados no difratograma indicam a presença da fase anatase (Cartão JCPDS nº 21-1272).

Figura 5: Padrões de XRD de filmes de a) SnO<sub>2</sub>, e b) TiO<sub>2</sub>, [37].



A Fig. 6 mostra as imagens SEM para os filmes de TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>. Para os filmes de SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, as imagens indicam uniformidade, com boa dispersão de partículas e espessuras em torno de 7 μm e 25 μm para filmes de SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> respectivamente. As microscopias também demonstram que os filmes exibem morfologia porosa que pode ser vista como menos densa em comparação com os filmes obtidos por outros métodos. O resultado pode ser atribuído à baixa temperatura do tratamento térmico (a 450 °C). Essencialmente, o fato de que relativamente menos energia é consumida durante o tratamento térmico, além da menor temperatura envolvida em comparação com aquela da mudança de fase do TiO<sub>2</sub> (anatase - rutilo) torna a metodologia comparativamente mais vantajosa. Com base nas condições acima mencionadas para a obtenção dos filmes, foram construídas as demais heteroestruturas apresentadas na Fig. 2. A interface é mostrada na Fig. 6c. Nesta figura pode-se observar a região de contato entre TiO<sub>2</sub> / Pt / SnO<sub>2</sub>, o tamanho de partícula entre 50 e 150 nm e a junção entre os semicondutores e o metal. A Fig. 6d ilustra a microestrutura da superfície do filme de TiO<sub>2</sub> mostrando a formação do pescoço entre as partículas. Isso é indicativo de que o tratamento térmico foi suficiente para atingir a etapa inicial de sinterização das partículas do filme de TiO<sub>2</sub>.

Figura 6: Imagens FE-SEM de a) superfície do filme de SnO<sub>2</sub> depositado aos 20min, b) superfície do filme de TiO<sub>2</sub> depositado aos 10min (inserção: seção transversal de cada filme), c) interface da heteroestrutura: SnO<sub>2</sub> à esquerda, Pt no meio e TiO<sub>2</sub> à direita e d) Filme de TiO<sub>2</sub> com tempo de deposição de 10min e detalhes de superfície [37].



Testes fotocatalíticos foram realizados para avaliar a fotoatividade de cada um dos materiais obtidos. Os resultados derivados da descoloração da solução aquosa MB são ilustrados na Fig. 7a. As curvas de degradação apontam para um comportamento cinético de primeira ordem, conforme mostrado na Fig. 7b de Ln (C) versus t. O processo cinético é descrito pela equação (2) [29,30]:

$$\ln(C(t)) = \ln(C_0) - Kt \quad (2)$$

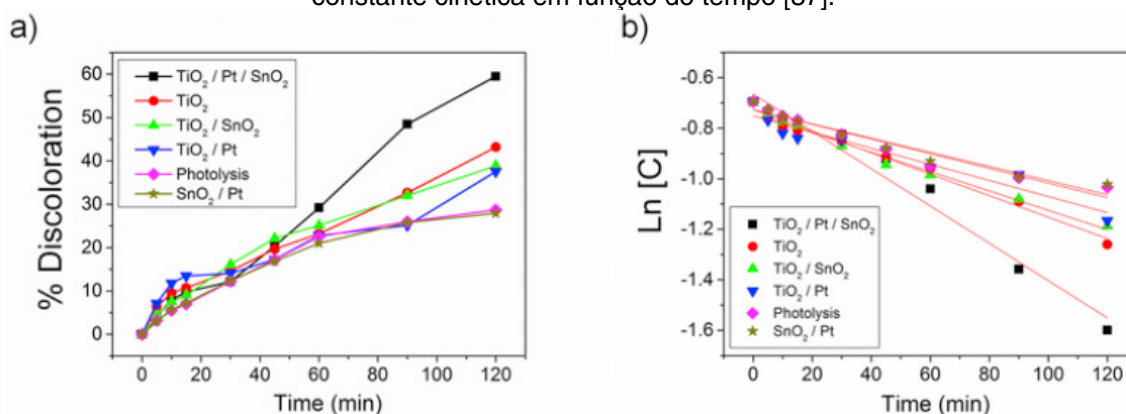
Nessa equação,  $C(t)$  representa a concentração do corante MB no tempo  $t$ , sendo  $C_0$  a concentração inicial e  $K$  a constante de primeira ordem. Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) na faixa de 0,92–0,98 para todas as curvas, confirmando o modelo de primeira ordem para a reação.

Além disso, esses mesmos resultados revelam que os filmes de  $TiO_2$  e as heteroestruturas de  $TiO_2 / SnO_2$  ou  $TiO_2 / Pt$  exibem padrões de comportamento semelhantes em relação à atividade fotocatalítica com um ligeiro aumento na degradação para os filmes de  $TiO_2$ . Esses resultados semelhantes observados nas heteroestruturas podem ser atribuídos à baixa interação entre a interface dos semicondutores  $TiO_2 / SnO_2$  ou a de  $TiO_2 / Pt$ . A constante cinética segue o mesmo padrão, sendo maior para o filme de  $TiO_2$  em comparação com as heteroestruturas de  $TiO_2 / SnO_2$  e  $TiO_2 / Pt$ . Com resultados semelhantes aos da fotólise, o filme  $SnO_2 / Pt$  apresentou baixa fotoatividade. Considerando a efetiva foto absorção dos materiais através da lâmpada utilizada no procedimento experimental, nossos dados estão estritamente de acordo com os relatos publicados na literatura sobre as heteroestruturas [17,25].

Tabela 1: Porcentagem de descoloração e modelo de constante cinética para filmes de  $TiO_2$ , filmes heteroestruturados e fotólise [37].

Filme	% Descoloração	$\ln(C_0)$	$[C_0]$ mg L <sup>-1</sup>	K min <sup>-1</sup>	$R^2$
$TiO_2/Pt/SnO_2$	59,5	0,66	0,52	$7,4 \cdot 10^{-3}$	0,97
$TiO_2$	43,2	0,73	0,48	$4,3 \cdot 10^{-3}$	0,98
$TiO_2/SnO_2$	38,9	0,74	0,48	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,98
$TiO_2/Pt$	37,5	0,75	0,47	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,92
Photolysis	28,7	0,73	0,48	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,94
$SnO_2/Pt$	27,9	0,73	0,48	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,95

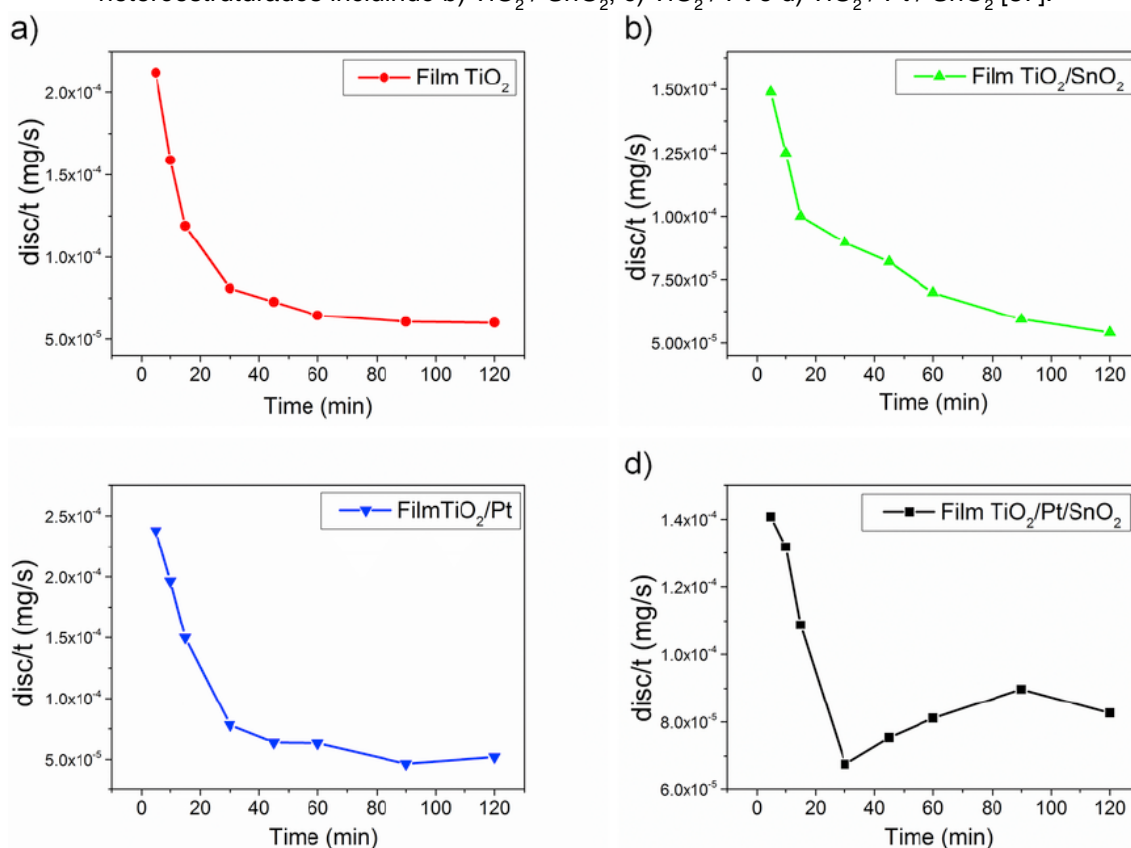
Figura 7: (a) Descoloração da solução aquosa MB para os filmes preparados e sob investigação:  $TiO_2 / Pt / SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $TiO_2 / SnO_2$ ,  $TiO_2 / Pt$ , Fotólise e  $SnO_2 / Pt$ . (b) Gráfico da constante cinética em função do tempo [37].



Em relação à heteroestrutura  $TiO_2 / Pt / SnO_2$ , o uso da camada intercalar de Pt contribuiu para melhorar a eficiência da fotocatalise para mais de 59,5% em 120 min,

conforme observado na Tabela 1. Este material apresentou o maior percentual de descoloração e maior constante K. Conforme mostrado na Fig. 8, o comportamento cinético desses materiais em relação à atividade fotocatalítica é diferente. Na Fig. 8a, pode-se observar o padrão de comportamento do filme de  $\text{TiO}_2$ , onde a velocidade de descoloração em relação ao tempo é vista como uma curva típica da atividade fotocatalítica do dióxido de titânio. Para as heteroestruturas  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2 / \text{Pt}$  (Fig. 8b-c), há uma ligeira tendência de um aumento na velocidade nas regiões de 40 e 60 min (Figs. 8b e 8c) de reação fotocatalítica. Notar-se-á, entretanto, que a curva de reação como um todo é semelhante à curva atribuída à reação fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  puro (Fig. 8a). Isso pode ser explicado pelo fato de que as camadas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  nos filmes heteroestruturados só foram capazes de atingir os estágios iniciais de sinterização (Fig. 6-d) com coalescência entre as partículas.

Figura 8: Velocidade de descoloração em relação ao tempo para a) filme de  $\text{TiO}_2$  e os filmes heteroestruturados incluindo b)  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$ , c)  $\text{TiO}_2 / \text{Pt}$  e d)  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$  [37].



Curiosamente, um comportamento distinto é observado para o filme heteroestruturado de  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$ , onde a velocidade aumenta significativamente após 30 minutos de reação (Fig. 8d). Com base em nossa análise, esse comportamento é atribuído à camada Pt. Pelo entendimento geral [10,31], ao ocorrer um contato efetivo entre  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$ , acredita-se que o mecanismo responsável pela atividade fotocatalítica ocorra através da oxidação do corante por buracos ( $h^+$ ) gerados no fotocatalisador. Isso ocorre porque acredita-se que os elétrons ( $e^-$ ) sejam removidos da superfície e consumidos pela redução do  $\text{O}_2$  na interface do filme de  $\text{SnO}_2$ . Em nossa investigação, esperávamos ver uma melhora na atividade fotocatalítica na



heteroestrutura  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  [17]. No entanto, os filmes obtidos por EPD apresentaram baixa adesão de contato entre as camadas. Isso se deve à baixa energia térmica fornecida durante o tratamento térmico ( $450^\circ \text{C}$ ), que, conseqüentemente, levou a um declínio na interação eficiente apenas entre as camadas dos semicondutores. No caso do  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$  heteroestruturado, acredita-se que o contato eletrônico seja promovido mediante a inserção da camada de platina entre os dois semicondutores, conforme mostrado na Fig. 6c. É essa sinergia que atua como um veículo eficiente de interação entre os dois semicondutores. Nesse sistema, a maneira como a heterojunção foi construída ( $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$ ) desempenhou um papel fundamental no auxílio à transferência de elétrons. A inserção da camada de platina na interface  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  possibilitou a transferência de elétrons do  $\text{TiO}_2$  para o  $\text{SnO}_2$ . Nesse caso, a camada metálica promove o contato entre as camadas dos semicondutores. Como pode ser observado na junção  $\text{Pt} / \text{TiO}_2$  do esquema proposto na Fig. 9, ao submeter a superfície de  $\text{TiO}_2$  à irradiação com fótons, os elétrons são encontrados excitados para a banda de condução onde eles se movem subseqüentemente em direção à camada de Pt. A interface semiconductor / metal forma a barreira de Schottky ( $\phi_b$ ), que depende da combinação metal / semiconductor, levando à condução eletrônica. Teoricamente, a barreira Schottky vista entre  $\text{Pt} / \text{SnO}_2$  é menor que a de  $\text{Pt} / \text{TiO}_2$ , como pode ser observado nas seguintes equações (3) - (5) e cálculos:

$$\Phi_b = \Phi_m - \chi \quad (3)$$

$$\Phi_{b\text{SnO}_2} = 5.65 - 4.1 = 1.55 \quad (4)$$

$$\Phi_{b\text{TiO}_2} = 5.65 - 2.2 = 3.45 \quad (5)$$

Aqui,  $\phi_b$  representa a barreira de Schottky,  $m$  é a função de trabalho do metal e  $\chi$  a afinidade eletrônica do semiconductor [32,33]. A camada de platina será, portanto, capaz de prender elétrons provenientes da superfície do  $\text{TiO}_2$ . A interface  $\text{Pt} / \text{SnO}_2$ , com uma barreira Schottky menor, tenderá a atrair elétrons que foram capturados pela camada de Pt [17]. Assim, pode-se notar que tanto os elétrons quanto os buracos geralmente atuam na degradação do corante, causando saturação e declínio da atividade fotocatalítica. A presença da interface semiconductor / Pt funciona como uma forma de transferência de elétrons entre os semicondutores, evitando a recombinação de buracos de elétrons enquanto prolonga a atividade fotocatalítica. Este mecanismo de fotodegradação proposto se assemelha ao relatado por Huang et al. [34–36]. Em seu trabalho publicado, os autores mostraram que a transferência de cargas na região de interface resulta no acúmulo de elétrons fotogerados na banda de condução. Com base em seu estudo, os elétrons são completamente transformados em  $\bullet \text{O}_2^-$  - através da redução do  $\text{O}_2$ , e assim atuam como espécies reativas na degradação fotocatalítica. Outra hipótese é que um segundo mecanismo pode estimular o movimento dos elétrons do metal para o semiconductor [26], causando

a redução do óxido de estanho na interface, conforme descrito nas equações (6) e (7):

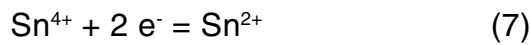
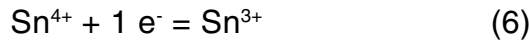
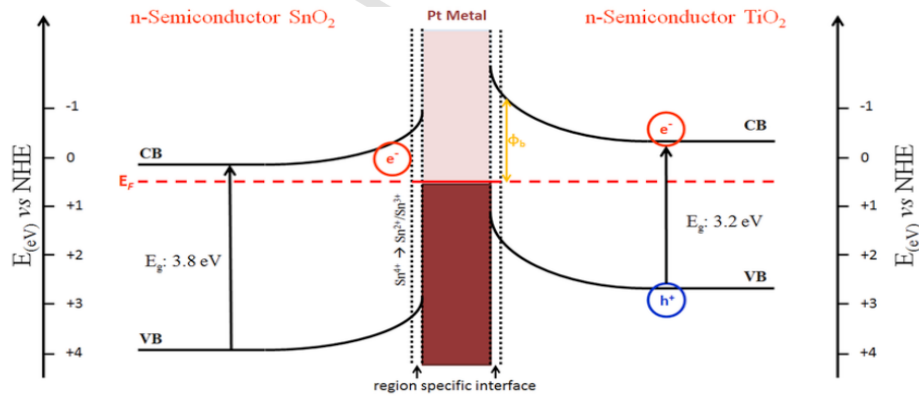


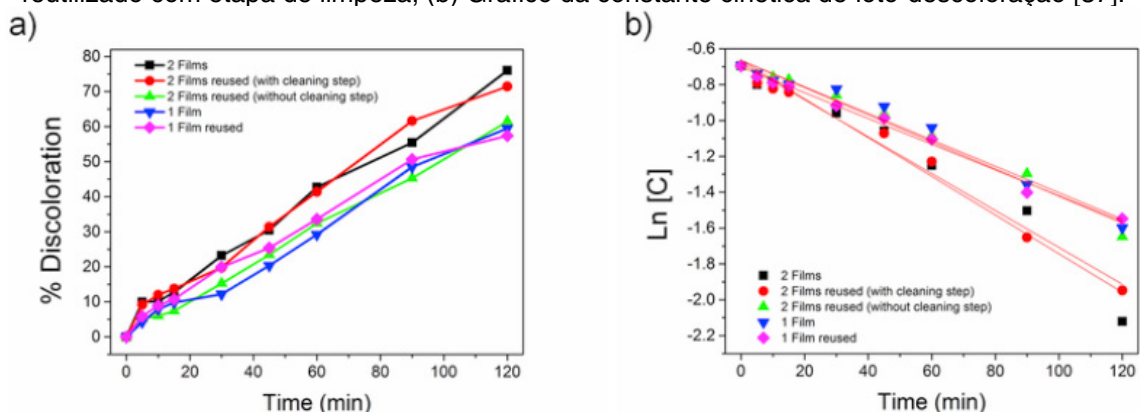
Figura 9: Esquema de atividade fotocatalítica para a heteroestrutura  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$  (Imagem produzida pelos autores e valores retirados de Hattori et al., 2001 [31-37]).



Assim, o uso da platina favorece a transferência de cargas na região da interface, retardando a recombinação elétron-buraco e possivelmente contribuindo para a redução do estanho. Basicamente, desempenha um papel fundamental na captura de elétrons vindos da superfície, promovendo assim um processo contínuo de geração de elétron-buraco.

Uma série de novos testes foram realizados com novas soluções aquosas MB com o objetivo de comprovar a viabilidade do reaproveitamento do filme  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$ . Ao submetê-lo a todo esse processo, o filme chegou a um ponto de saturação, o que, assim, levou à redução de sua eficiência. Um ponto crucial a ser destacado em relação ao reaproveitamento de filmes é que sua eficiência não é constante. Esse fato é atribuído ao envenenamento da superfície, o que torna necessário interromper o processo de descoloração e reajustar o filme para posterior reaproveitamento. Ao fazer isso, um ciclo de limpeza é concluído. A Fig. 10 mostra os resultados de eficiência de acordo com o tempo de experimento para o reaproveitamento do filme e a utilização de dois filmes com e sem mecanismo de limpeza.

Figura 10: a) Descoloração da solução aquosa MB para filmes heteroestruturados de  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$ : Dois filmes, dois filmes reutilizados (com e sem etapa de limpeza), um filme e um filme reutilizado com etapa de limpeza, (b) Gráfico da constante cinética de foto-descoloração [37].



O uso de um único filme de  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$ , pela primeira vez, resultou em 59,5% de descoloração (Fig. 7) com constante cinética (K) de  $7,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Após fazer os ajustes necessários para o processo de reaproveitamento do filme, a taxa de descoloração obtida foi de 57,4% com K de  $7,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Esses resultados se mostraram satisfatórios por estarem relacionados ao reaproveitamento dos filmes. Além de eliminar a etapa de recuperação do pó, os filmes reaproveitados garantem maior flexibilidade para a fabricação de reatores de leito fixo. Com etapas de limpeza adequadas e periódicas, não é necessário empregar outros filmes em um curto espaço de tempo, reduzindo assim os custos do processo.

Considerando a premissa de que um aumento no número de filmes leva a uma maior taxa de descoloração, testes foram conduzidos quanto ao uso simultâneo de dois filmes de  $\text{TiO}_2 / \text{Pt} / \text{SnO}_2$  para a descoloração de solução aquosa MB. Foi feita uma análise comparativa das eficiências da foto descoloração da solução aquosa de MB; esta comparação pode ser encontrada representada na Fig. 10 e Tabela 2. O uso de um filme adicional no reator favoreceu a taxa de descoloração. Uma taxa de eficiência de 76,0% e K de  $1,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  foram obtidos após 120 minutos de tratamento. A constante cinética de  $1,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  é, de fato, o maior valor obtido para experimentos com filmes neste trabalho. O valor obtido para a taxa de eficiência representa um aumento de 16,5% na eficiência fotocatalítica em relação ao uso de um único filme. Com base nesses resultados, acreditamos que um aumento gradativo de filmes no reator resulta em maior eficiência da atividade fotocatalítica. Estudos estão sendo conduzidos por nosso grupo de pesquisa com o objetivo de descobrir a relação entre a área dos filmes e a abrangência da fotocatalise no que diz respeito à degradação de corantes. Nesta conjuntura, vale destacar o mérito associado à utilização de ciclos de limpeza. Conforme indicado por nossos resultados, a reutilização dos dois filmes sem submetê-los à limpeza resultou em uma descoloração de 61,5% e constante cinética (k) de  $7,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . O ciclo de limpeza nos permitiu atingir 71,4% de eficiência, contribuindo para melhorar a constante cinética (k) para  $1,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . A taxa de eficiência obtida aqui representa um aumento de  $\pm 10,0\%$  na descoloração em comparação com o processo sem limpeza. Isso, sem dúvida, demonstra a importância da etapa de limpeza na prática. Considerando que os filmes possuem vida útil limitada e grau de saturação dos sítios ativos aliados ao fato dos subprodutos da descoloração serem os principais causadores de envenenamento, o processo envolve o emprego de ciclos / etapas de limpeza com solução de NaOH adequada. Isso garante a restauração da eficiência dos filmes ao invés de depender apenas do uso de novos filmes.

Tabela 2: Percentual de descoloração e modelo de constante cinética para filmes reutilizados e variação da área fotocatalítica.

Filme	% Descoloração	Ln(C <sub>0</sub> )	[C <sub>0</sub> ] mg L <sup>-1</sup>	K min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
Dois Filmes	76,0	0,66	0,52	1,1*10 <sup>-2</sup>	0,96
Dois Filmes com Reuso e Limpeza	71,0	0,68	0,51	1,0*10 <sup>-2</sup>	0,98
Dois Filmes com Reuso sem Limpeza	61,5	0,67	0,51	7,6*10 <sup>-3</sup>	0,98
Um Filme	59,5	0,66	0,52	7,4*10 <sup>-3</sup>	0,97
Um Filme com Reuso	57,4	0,70	0,50	7,1*10 <sup>-3</sup>	0,99

#### 4. CONCLUSÃO

Este trabalho relatou o sucesso do desenvolvimento de um filme constituído por uma camada intermediária de Pt metálico entre camadas de óxidos comerciais de TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> sobre um substrato metálico de titânio, através do uso de técnicas de sputtering e de deposição por eletroforese. Os filmes heteroestruturados exibiram atividade fotocatalítica para a descoloração de soluções aquosas de azul de metileno. O uso de uma camada intermediária de Pt aumentou a eficiência para 60% em comparação com 37,6% para o filme TiO<sub>2</sub> / SnO<sub>2</sub>. O uso de um único filme para a descoloração da solução aquosa de MB apresentou eficiência de 60%, que foi posteriormente elevada para 76% com o emprego de dois filmes simultâneos. A utilização de dois ou mais filmes mostrou-se essencialmente vantajosa, uma vez que contribuiu para a obtenção de uma maior porcentagem de descoloração em um período de tempo relativamente menor. O reaproveitamento dos filmes foi possibilitado pela adição de uma etapa de limpeza entre os ciclos de descoloração / degradação. Os ciclos de limpeza promoveram uma taxa de eficiência notável dos filmes semelhante à taxa que exibiam quando foram usados inicialmente. O uso da camada de platina entre os semicondutores ajudou a otimizar o processo fotocatalítico. Além disso, a metodologia aplicada neste estudo no que diz respeito ao reaproveitamento de filmes é claramente favorável à construção de reatores de leito fixo.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pelo fomento fornecido pela UNESP-IQCAR, UFSCAR-DQ, CEPID-FAPESP 2013/07296-2, CAPES, CNPq e FINEP.

## REFERÊNCIAS

- [1] N. Li, Y. Hu, Y.-Z. Lu, R.J. Zeng, G.-P. Sheng, Multiple response optimization of the coagulation process for upgrading the quality of effluent from municipal wastewater treatment plant, *Sci. Rep.* 6 (2016) 26115, <https://doi.org/10.1038/srep26115>.
- [2] M. Osman, Waste water treatment in chemical industries: the concept and current technologies, *J. Waste Water Treat. Anal.* 5 (2014) 1–12, <https://doi.org/10.4172/2157-7587.1000164>.
- [3] S.H.S. Chan, T.Y. Wu, J.C. Juan, C.Y. Teh, Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 1130–1158, <https://doi.org/10.1002/jctb.2636>.
- [4] H. Langhals, Color chemistry. Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. 3rd revised edition. By Heinrich Zollinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 5291–5292, <https://doi.org/10.1002/anie.200385122>.
- [5] B. Yang, J. Wang, C. Jiang, J. Li, G. Yu, S. Deng, S. Lu, P. Zhang, C. Zhu, Q. Zhuo, Electrochemical mineralization of perfluorooctane sulfonate by novel F and Sb co-doped Ti/SnO<sub>2</sub> electrode containing Sn-Sb interlayer, *Chem. Eng. J.* 316 (2017) 296–304, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.105>.
- [6] Y. Peng, K.K. Wang, T. Liu, J. Xu, B.G. Xu, Synthesis of one-dimensional Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.33 heterojunctions with high interface quality for enhanced visible light photocatalysis in degradation of high-concentration phenol and MO dyes, *Appl. Catal. B Environ.* 203 (2017) 946–954, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.011>.
- [7] A.L. Pruden, D.F. Ollis, Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water, *J. Catal.* 82 (1983) 404–417, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90207-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90207-5).
- [8] M.F. Abdel-Messih, M.A. Ahmed, A.S. El-Sayed, Photocatalytic decolorization of Rhodamine B dye using novel mesoporous SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nano mixed oxides prepared by sol-gel method, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 260 (2013) 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.03.011>.
- [9] T.H. Le, Q.D. Truong, T. Kimura, H. Li, C. Guo, S. Yin, T. Sato, Y.C. Ling, Construction of 3D hierarchical SnO<sub>2</sub> microspheres from porous nanosheets towards NO decomposition, *Solid State Sci.* 15 (2013) 29–35, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.09.004>.
- [10] S.M. Lam, J.C. Sin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review, *Desalin. Water Treat.* 41 (2012) 131–169, <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.664698>.
- [11] G.M.M.M. Lustosa, J.P. de Campos da Costa, L.A. Perazolli, B.D. Stojanovic, M.A. Zaghete, Potential barrier of (Zn,Nb)SnO<sub>2</sub>-Films induced by microwave thermal diffusion of Cr<sup>3+</sup> for low-voltage varistor, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 152–157, <https://doi.org/10.1111/jace.13924>.
- [12] A. Hattori, Y. Tokihisa, H. Tada, S. Ito, Acceleration of oxidations and retardation of reductions in photocatalysis of a TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer-type catalyst, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2279–2283, <https://doi.org/10.1149/1.1393521>.
- [13] R.L. Zioli, W.F. Jardim, Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>, *Quím. Nova* 21 (1998) 319–325, <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300013>.
- [14] A. Samokhvalov, Hydrogen by photocatalysis with nitrogen codoped titanium dioxide, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 72 (2017) 981–1000, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.024>.
- [15] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758, <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>.



- [16] B. Levy, W. Liu, S.E. Gilbert, Directed photocurrents in nanostructured TiO<sub>2</sub>/ SnO<sub>2</sub> heterojunction diodes, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1810–1816, <https://doi.org/10.1021/jp962105n>.
- [17] Y. Cao, X. Zhang, W. Yang, H. Du, Y. Bai, T. Li, J. Yao, A bicomponent TiO<sub>2</sub>/ SnO<sub>2</sub> particulate film for photocatalysis, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3445–3448, <https://doi.org/10.1021/cm0004432>.
- [18] H.W. Wang, H.C. Lin, C.H. Kuo, Y.L. Cheng, Y.C. Yeh, Synthesis and photocatalysis of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> powders incorporated Ag nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solid.* 69 (2008) 633–636, <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2007.07.052>.
- [19] X. Yu, F. Liu, J. Bi, B. Wang, S. Yang, Improving the plasmonic efficiency of the Au nanorod-semiconductor photocatalysis toward water reduction by constructing a unique hot-dog nanostructure, *Nano Energy* 33 (2017) 469–475, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.02.006>.
- [20] L. Perazolli, G.F. Pegler, M.R.A. Silva, R.A.F. Ingino, J.A. Varela, High activity photocatalyst powder formed by three ceramic oxides, *Adv. Sci. Technol.* 65 (2010) 184–193, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.65.184>.
- [21] J. Lin, J.C. Yu, D. Lo, S.K. Lam, Photocatalytic activity of rutile Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solutions, *J. Catal.* 183 (1999) 368–372, <https://doi.org/10.1021/cm902970u>.
- [22] M. Shekofteh-Gohari, A. Habibi-Yangjeh, Combination of CoWO<sub>4</sub> and Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposites: magnetic photocatalysts with enhanced activity through p-n-n heterojunctions under visible light, *Solid State Sci.* 74 (2017) 24–36, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.10.001>.
- [23] M. Miodynska, B. Bajorowicz, W. Lisowski, T. Klimczuk, J. Winiarski, A. Zaleska-medynska, J. Nadolna, Preparation and photocatalytic properties of BaZrO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub> modified with Cu<sub>2</sub>O/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quantum dots, 74 (2017) 13–23.
- [24] K. Vinodgopal, I. Bedja, P.V. Kamat, Nanostructured semiconductor films for photocatalysis. Photoelectrochemical behavior of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite systems and its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2180–2187, <https://doi.org/10.1021/cm950425y>.
- [25] J. Bian, Y. Qu, R. Fazal, X. Li, N. Sun, L. Jing, Accepting excited high-energy-level electrons and catalyzing H<sub>2</sub> evolution of dual-functional Ag-TiO<sub>2</sub> modifier for promoting visible-light photocatalytic activities of nanosized oxides, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 11831–11836, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03664>.
- [26] H. Zhang, G. Chen, D.W. Bahnemann, Photoelectrocatalytic materials for environmental applications, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5089, <https://doi.org/10.1039/b821991e>.
- [27] S. Xun, Z. Zhang, T. Wang, D. Jiang, H. Li, Synthesis of novel metal nanoparticles/SnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nanosheets plasmonic nanocomposite photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity and mechanism insight, *J. Alloys Compd.* 685 (2016) 647–655, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.260>.
- [28] K. Ji, H. Dai, J. Deng, H. Zang, H. Arandiyani, S. Xie, H. Yang, 3DOM BiVO<sub>4</sub> supported silver bromide and noble metals: high-performance photocatalysts for the visible-light-driven degradation of 4-chlorophenol, *Appl. Catal. B Environ.* 168–169 (2015) 274–282, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.045>.
- [29] C.H. Kwon, H. Shin, J.H. Kim, W.S. Choi, K.H. Yoon, Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 78–82, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.02.024>.

- [30] B. Mounir, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Yaacoubi, A. Benhammou, Discoloration of a red cationic dye by supported TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *J. Hazard Mater.* 148 (2007) 513–520, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.010>.
- [31] A. Hattori, Y. Tokihisa, H. Tada, N. Tohge, S. Ito, K. Hongo, R. Shiratsuchi, G. Nogami, Patterning effect of a sol-gel TiO<sub>2</sub> overlayer on the photocatalytic activity of a TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer-type photocatalyst, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* 22 (2001) 53–61, <https://doi.org/10.1023/A:1011212303299>.
- [32] H.B. Michaelson, The work function of the elements and its periodicity, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 4729–4733, <https://doi.org/10.1063/1.323539>.
- [33] J. Robertson, Band offsets, Schottky barrier heights, and their effects on electronic devices, *J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surfaces Film* 31 (2013) 50821, <https://doi.org/10.1116/1.4818426>.
- [34] H. Huang, X. Han, X. Li, S. Wang, P.K. Chu, Y. Zhang, Fabrication of multiple heterojunctions with tunable visible-light-active photocatalytic reactivity in BiOBr-BiOI full-range composites based on microstructure modulation and band structures, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 482–492.
- [35] H. Huang, K. Xiao, Y. He, T. Zhang, F. Dong, X. Du, Y. Zhang, In situ assembly of BiOI@Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub> p-n junction: charge induced unique front-lateral surfaces coupling heterostructure with high exposure of BiOI {001} active facets for robust and nonselective photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 199 (2016) 75–86, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.020>.
- [36] H. Huang, S. Tu, C. Zeng, T. Zhang, A.H. Reshak, Y. Zhang, Macroscopic polarization enhancement promoting photo- and piezoelectric-induced charge separation and molecular oxygen activation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 11860–11864, <https://doi.org/10.1002/anie.201706549>.
- [37] Glaucio O. Testonia, Rafael A.C. Amoresia, Glauco M.M.M. Lustosaa, João P.C. Costa, Marcelo V. Nogueirab, Miguel Ruizb, Maria A. Zaghetea, Leinig A. Perazolli, Increased photocatalytic activity induced by TiO<sub>2</sub>/Pt/SnO<sub>2</sub> heterostructured films, *Solid State Sciences*, V.76, 2018, 65-73, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.12.006>

## **SOBRE O ORGANIZADOR**

**SERGIO BITENCOURT ARAÚJO BARROS** - Doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas. Mestre e Licenciado em Química pela Universidade Federal do Piauí. Foi professor do quadro efetivo do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, no período de 2009 a 2011, onde atuou no ensino técnico e superior. Atualmente é professor Adjunto da Universidade Federal do Piauí, Campus Senador Helvídio Nunes de Barros. Possui experiência em ensino e pesquisa na área de Química e Ciências, com ênfase em Físico Química Inorgânica, atuando principalmente nos seguintes temas: Ensino de Química e Ciências, Síntese de polímeros e preparação de nanofilmes, Polímeros naturais, Síntese de nanopartículas e metalofalocianinas, Método Sol-Gel para elaboração/preparação de materiais carbono cerâmicos e compósitos cerâmicos microporosos, Síntese e Caracterização de novos materiais e Desenvolvimento de sensores eletroquímicos. <http://lattes.cnpq.br/4639320486261004>

## ÍNDICE REMISSIVO

### A

Aço carbono 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10

Análise Fractográfica 54

Aproveitamento de resíduos de minérios 84, 85, 99

Azul de metileno 13, 14, 17, 19, 27

### B

Barreira de Schottky 24

Biodegradação 31, 32, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 47

### C

Caracterização 1, 6, 37, 43, 53, 59, 75, 80, 83, 85, 88, 89

Caracterização mecânica 49, 53, 54

Caracterização térmica 54, 59

Casca da mamona 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10

Casca do cacau 4, 5, 6, 7, 8, 10

Cerâmicas 76, 77, 79, 80, 81, 82

Compósitos de matriz metálica de alumínio 99

Curvas de polarização 4, 9

### D

Degradação enzimática 34, 36, 39, 40

### E

Elétron-buraco 25

Eletrônica orgânica 62, 63, 65

### F

Filme fino 66, 67, 71

### G

Gestão de resíduos 32

### I

Impedância 1, 4, 6, 7, 8, 10

Impressão 3D 50, 61

Inibidores de corrosão 1, 2, 3, 6, 10

## M

Método dos precursores poliméricos 75, 77, 82

Modelagem por Fusão e Deposição 49, 50

## O

Odontológico 78

## P

Pelotização 84, 85, 86, 96

Poli (Ácido Láctico) 49, 51, 52, 53, 61

Polímeros biodegradáveis 37, 43, 45

Polímeros semicondutores 62, 64

Poly(2,5-bis(3-tetradecyl-thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTT-C14) 62

Propriedades mecânicas 2, 32, 33, 39, 40, 41, 49, 56, 58, 77, 82

## S

Semicondutor 15, 16, 24, 62, 64, 66, 69, 71, 72

Sinterização 21, 23, 50, 75, 77, 79, 81, 82, 83, 85, 98, 99, 100, 101, 105, 106, 107, 113, 114, 115, 116

## T

Transistores 62, 65





**EDITORIA  
ARTEMIS  
2020**