



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

YASMIN BASTOS PISSOLITTO

PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE ÓXIDOS MISTOS PREPARADOS POR
OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA (PEO)

SOROCABA

2021

YASMIN BASTOS PISSOLITTO

PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE ÓXIDOS MISTOS PREPARADOS POR
OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA (PEO)

Dissertação de defesa apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Ciências dos Materiais.

Orientação: Prof^o. Dr^o. Francisco Trivinho Strixino

Co-Orientação: Prof^o. Dr^o. Vagner Romito de Mendonça

Sorocaba

2021

Bastos Pissolitto, Yasmin

Propriedades fotocatalíticas de óxidos mistos preparados por oxidação eletrolítica a plasma (PEO) / Yasmin Bastos Pissolitto -- 2021.

77f.

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

Orientador (a): Francisco Trivinho Strixino

Banca Examinadora: Giovanni Pimenta Mambrini,

Mariana de Souza Sikora

Bibliografia

1. Oxidação eletrolítica a plasma. 2. Fotocatálise heterogênea. I. Bastos Pissolitto, Yasmin. 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



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Yasmin Bastos Pissolitto, realizada em 27/08/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino (UFSCar)

Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini (UFSCar)

Profa. Dra. Mariana de Souza Sikora (UTFPR)

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

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

"I chose to pursue a career in physics because there the truth isn't so easily bent."- Angela D.

Merkel

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Cleide. Tudo que faço é por você e com você, minha maior parceira.

Ao meu pai, Isoaldo. Obrigada pelo apoio.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus. Agradeço a minha família pelo apoio durante toda minha jornada acadêmica até aqui: minha mãe Cleide, meu pai Isoaldo, minhas tias e meu tio Telma, Simeire e Cláudio. Sem o apoio de vocês eu não seria capaz de realizar este projeto.

Um agradecimento especial as minhas amigas: Cíntia e Elisiene que mesmo quando distantes nunca me deixaram desistir ou desanimar na face de novos desafios.

Ao Pensionato Sagrada Família agradeço a todas as irmãs, em particular a Irmã Verônica e a Irmã Maria José por todo carinho e acolhimento durante estes anos de estadia em Sorocaba.

Aos relacionados com o trabalho, agradeço meu orientador Prof. Dr. Francisco e meu co-orientador Prof. Dr. Vagner por todo auxílio e suporte durante esse grande desafio. Aos colegas de laboratório do grupo PPGCM, agradeço em particular aos colegas Patrícia, Paula, Maria e Gabriel que foram sempre grandes parceiros em nossa jornada acadêmica.

Agradeço a CBMM por fornecer o oxalato amoniacal de nióbio utilizado nestes estudos e a FACENS pelo corte das amostras de alumínio.

Também agradeço a agência de fomento CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

PISSOLITTO, Y. B. Propriedades Fotocatalíticas de Óxidos Mistos Preparados por Oxidação Eletrolítica a Plasma (PEO). Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 2021.

A poluição da água potável devido a atividade industrial das últimas décadas pode trazer consequências ao abastecimento e à saúde da população. Processos oxidativos avançados (POAs) como a fotocatalise heterogênea são investigados na literatura para o desenvolvimento de dispositivos e tecnologias para o tratamento de água e efluentes industriais. Neste trabalho foi desenvolvido um semiconductor e investigadas as suas propriedades ópticas e eletrônicas que permitem a aplicação deste material como fotocatalisador heterogêneo no tratamento de efluentes. Foram anodizadas por Oxidação Eletrolítica à Plasma (PEO) amostras de alumínio em uma solução eletrolítica com e sem a presença do sal oxalato amoniacal de nióbio (OAN) para a adesão de nióbio na superfície do óxido formado para constituir o semiconductor. As amostras foram anodizadas sob modo galvanostático, com densidade de corrente de 10 mA/cm^2 , durante uma hora. Utilizando a ferramenta de planejamento fatorial foi investigado o efeito das variáveis de concentração de OAN e temperatura inicial da solução eletrolítica sobre algumas respostas investigadas. Foram investigadas respostas de síntese eletroquímica, morfologia, composição e energia de banda proibida dos semicondutores obtidos a partir dos cronopotenciogramas de síntese, micrografias, composição por espectroscopia de energia dispersiva e reflectância difusa. Foi possível observar influência das variáveis, em particular a variação da concentração da solução eletrolítica. Os testes de fotodegradação foram realizados utilizando soluções de azul de metileno (MB) e rodamina B (RhB) de concentrações de 2,5 mg/L e volumes de 5 mL por amostra do semiconductor sob radiação UV. Para os testes com MB, o aumento da temperatura e concentração do eletrólito apresentaram efeito de maior resposta na fotodegradação heterogênea do MB. Não foi possível a reutilização dos semicondutores na fotodegradação de MB mesmo após limpeza com água, álcool e acetona. Já para a fotodegradação da RhB, a amostra sintetizada sob menores condições de concentração e temperatura demonstrou maior fotodegradação no primeiro uso após 4 horas sob luz UV. Já para o reuso das amostras após a limpeza com água, apenas a amostra sintetizada sob maiores condições de temperatura e concentração do eletrólito demonstrou resultados significativos em relação ao erro para até 3 reutilizações na fotodegradação da RhB. O estudo realizado demonstrou o efeito das variáveis temperatura e concentração do eletrólito sob a morfologia, composição, e potencial para uso em fotocatalise heterogênea.

Palavras-chave: Alumínio. Nióbio. Oxidação Eletrolítica a Plasma. Fotocatálise Heterogênea.

ABSTRACT

PISSOLITTO, Y.B. Photocatalytic Properties of Mixed Oxides Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO). Master's Dissertation in Materials Science – Federal University of São Carlos. Sorocaba, 2021.

The pollution of drinking water due to industrial activity in recent decades can have consequences for the supply and health of the population. Advanced oxidative processes (AOPs) such as heterogeneous photocatalysis are investigated in the literature for the development of devices and technologies for the treatment of water and industrial effluents. In this work, a semiconductor was developed and its optical and electronic properties were investigated, which allow the application of this material as a heterogeneous photocatalyst in wastewater treatment. Aluminum samples in an electrolyte solution with and without the presence of niobium ammoniacal oxalate (NAO) were anodized by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) for the adhesion of niobium to the surface of the oxide formed to form the semiconductor. The samples were anodized under galvanostatic mode, with a current density of 10 mA/cm^2 , for one hour. Using the factorial design tool, the effect of OAN concentration and initial temperature of the electrolyte solution variables on some investigated responses was investigated. Responses of electrochemical synthesis, morphology, composition and band-gap energy of semiconductors obtained from synthesis chronopotentiograms, micrographs, composition by dispersive energy spectroscopy and diffuse reflectance were investigated. It was possible to observe the influence of the variables, in particular the variation in the concentration of the electrolyte solution. Photodegradation tests were performed using methylene blue (MB) and rhodamine B (RhB) solutions at concentrations of 2.5 mg/L and volumes of 5 mL per semiconductor sample under UV radiation. For tests with MB, the increase in temperature and concentration of the electrolyte showed a greater response effect on the heterogeneous photodegradation of MB. It was not possible to reuse semiconductors in MB photodegradation even after cleaning with water, alcohol and acetone. As for the photodegradation of RhB, the sample synthesized under lower conditions of concentration and temperature showed greater photodegradation in the first use after 4 hours under UV light. As for the reuse of samples after cleaning with water, only the sample synthesized under higher conditions of temperature and electrolyte concentration showed significant results in relation to error for up to 3 reuses in the photodegradation of RhB. The study carried out demonstrated the effect of the variables temperature and concentration of the electrolyte on the morphology, composition, and potential for use in heterogeneous photocatalysis.

Keyword: Aluminum. Niobium. Plasma Electrolytic Oxidation. Heterogeneous Photocatalysis.

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACOES

PEO	Oxidação Eletrolítica  Plasma (Plasma Electrolytic Oxidation)
MB	Azul de metileno
RhB	Rodamina B
OAN	Oxalato amoniacal de nióbio
POAs	Processos oxidativos avançados
TiO ₂	Dixido de titânio
Al ₂ O ₃	Alumina (xido de alumínio)
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
MAO	Oxidação de micro-arco (micro- arc oxidation)
NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) _n	Oxalato amoniacal de nióbio
NAA	Alumina anódica nanoporosa (nanoporous anodic alumina)
TiO ₂ -NTs	Nanotubos de titânio
ZrO ₂	Dióxido de zircônio

LISTA DE ILUSTRAOES

Figura 1 - Foto ilustrando a presença de sparks na superfície do alumínio (eletrodo de trabalho) durante o processo de anodização por PEO dentro da célula eletroquímica.....	16
Figura 2 - Figura representativa de uma célula eletroquímica utilizada para PEO.	18
Figura 3 - Representação do cronopotenciograma para PEO galvanostático e fases de formação do óxido anódico.	19
Figura 4 - Representação das 3 fases de formação do filme óxido anódico pelo modelo de canais de descargas descrito por Jiang et al.....	20
Figura 5 - Micrografias da literatura de óxidos anódicos obtidos por anodização de Al por PEO.....	22
Figura 6 - Representação da migração de partículas dentro da célula eletroquímica, para o processo de PEO com adição de partículas.	24
Figura 7 - Representação do fenmeno de fotoctlise heterogênea na superfície de um semiconductor.	26
Figura 8 - Imagem do sistema utilizado para a anodização das amostras.	31
Figura 9 - Representação do sistema da utilizado para a anodização das amostras.	31
Figura 10 - Imagens do substrato de Al antes do pré tratamento, do eletrodo de trabalho e das amostras obtidas após tratamento por PEO.	32
Figura 11 - Imagens da caixa reatora utilizada nos testes fotocatalíticos.....	35

Figura 12 - Cronopotenciogramas das amostras sintetizadas com eletrólito composto de hidróxido de amônio à 0,15 mol.L ⁻¹ e ácido oxálico à 0,05 mol.L ⁻¹ a diferentes temperaturas iniciais de 8°C (amostra B08) e 15°C (amostra B15).	36
Figura 13 - Cronopotenciogramas tratados por smoothing e derivação para as amostras anodizadas sem a presença de OAN no eletrólito.	36
Figura 14 - Cronopotenciogramas das amostras anodizadas com presença de OAN no eletrólito.....	39
Figura 15 - Cronopotenciogramas tratados por smoothing e derivação para as amostras anodizadas com a presença de OAN no eletrólito, experimentos 1 e 2.....	40
Figura 16 - Cronopotenciogramas tratados por smoothing e derivação para as amostras anodizadas com a presença de OAN no eletrólito, experimentos 3 e 4.....	41
Figura 17 - Micrografias das amostras anodizadas sem a presença de OAN no eletrólito.	44
Figura 18 - Micrografias das amostras anodizadas com a presença de OAN no eletrólito.	45
Figura 19 - Mapeamento das amostras do Planejamento 1 por EDS para os átomos de interesse.	49
Figura 20 - Gráfico de Tauc para a estimativa do valor de band gap para as amostras anodizadas sem a presença de OAN no eletrólito.	50
Figura 21 - Gráfico de Tauc para a estimativa do valor de band gap para as amostras anodizadas com a presença de OAN no eletrólito.....	51
Figura 22 - Teste de fotodegradação estático para a amostra sintetizada sob maiores condições de temperatura e concentração (amostra P104, 2 horas sob radiação UV) e teste cinético de adsorção para uma replicata (3 horas sob radiação UV), utilizando 5 mL de solução de MB à 2,5 mg/L.	55
Figura 23 - Teste de adsorção para a amostra P104 seguido por um teste de fotodegradação da mesma amostra, sem limpeza antes da reutilização, utilizando 5mL de solução de MB à 2,5 mg/L.	56
Figura 24 - Teste de fotodegradação de RhB do Planejamento 1 de 4 h sob luz UV.	57
Figura 25 - Representação estática e cinética para o 2º uso do Planejamento 1 para fotodegradação de RhB.	58
Figura 26 - Representação estática e cinética para o 3º uso do Planejamento 1 para fotodegradação de RhB.	58
Figura 27 - Ciclos 2 e 3 cinéticos da amostra P104, sintetizada sob maiores condições de concentração e temperatura, para a degradação da RhB.	60
Figura 28 - Representação da interação entre a amostra e o feixe de elétrons em um MEV. ...	74
Figura 29 - Representação da emissão de Raios-X a partir da ejeção de elétrons.	74
Figura 30 - Representação de um espectro de absorbância.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos recentes da literatura relacionando substrato metálico, partícula incorporada e propriedades ou aplicação para óxidos anódicos obtidos por PEO.	25
Tabela 2 - Planejamento fatorial 2^2 explorando a concentração e a temperatura do eletrólito durante a anodização por PEO.	28
Tabela 3 - Planejamento fatorial 2^2 (P1).....	30
Tabela 4 - Valores de pH e condutividade do eletrólito para o Planejamento 1 antes e após a anodização.	33
Tabela 5 - Valores de pH e condutividade do eletrólito para as amostras B08 e B15 antes e após a anodização.	33
Tabela 6 - Valores calculados de Mediana de tensão (V) e Inclinação do potencial médio (V/s) para os cronopotenciogramas das amostras anodizadas sem a presença de OAN no eletrólito.	37
Tabela 7 - Valores calculados de mediana de tensão (V) e Inclinação do potencial médio (V/s) para os cronopotenciogramas das amostras anodizadas com a presença de OAN no eletrólito e efeito das variáveis.	42
Tabela 8 - Valores estimados de densidade de poros e área total de poros para as amostras anodizadas sem a presença de OAN no eletrólito.	44
Tabela 9 - Valores estimados de densidade de poros e área total de poros para as amostras anodizadas com a presença de OAN no eletrólito e efeito das variáveis.	46
Tabela 10 - Composição da superfície do filme anodizado sem a presença de OAN no eletrólito.....	47
Tabela 11 - Composição da superfície do filme anodizado com a presença de OAN no eletrólito e efeito das variáveis.	48
Tabela 12 - Estimativa dos valores de band gap para as amostras anodizadas sem a presença de OAN no eletrólito.	51
Tabela 13 - Estimativa dos valores de band gap para as amostras anodizadas com a presença de OAN no eletrólito e efeito das variáveis.....	52

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Lei de Ohm.....	19
Equação 2 – Equação de eletroforese.....	20
Equação 3 – Equação do efeito da concentração.....	28
Equação 4 – Equação do efeito da temperatura.....	28
Equação 5 – Equação do efeito das variáveis.....	28
Equação 6 – Equação do erro global do experimento para o planejamento fatorial 2 ²	28
Equação 7 – Equação do erro do efeito para o planejamento fatorial 2 ²	28
Equação 8 – Equação para o cálculo da densidade de poros.....	44
Equação 9 – Equação de Kubelka-Munk.....	50
Equação 10 – Equação de Tauc.....	50
Equação 11 – Equação de Tauc substituindo reflectância de KM.....	50
Equação 12 – Equação de Tauc modificada para semicondutores com dois componentes.....	52
Equação 13 – Equação de % de degradação.....	54
Equação 14 – Equação da razão de absorbância e concentração a partir da Lei de Lambert-Beer.....	54
Equação 15 – Equação para absorção inicial.....	57
Equação 16 – Equação para absorção a qualquer tempo.....	57
Equação 17 – Igualando Equação 15 e 16.....	58
Equação 18 – Equação de velocidade da reação.....	59
Equação 19 – Pseudo-constante de primeira ordem.....	59
Equação 20 – Equação de velocidade da reação quando uma das concentrações é constante.....	59
Equação 21 – Equação diferencial da Lei da Velocidade.....	59
Equação 22 – Integração da equação da Lei da Velocidade.....	59

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE EQUAÇÕES	12
1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Oxidação Eletrolítica a Plasma	15
2.1.1 Mecanismo de Formação do Óxido Anódico por PEO	17
2.1.2 Características e propriedades dos óxidos anódicos obtidos por PEO	21
2.1.3 Adição de partículas e íons por PEO	23
2.2 Fotocatálise Heterogênea e PEO	25
2.3 Planejamento fatorial	27
3 OBJETIVOS	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Materiais e Equipamentos para síntese	29
4.2 Metodologia Experimental	29
4.3 Pré tratamento	32
4.4 Solução Eletrolítica	32
4.5 Caracterização das amostras	33
4.6 Testes fotocatalíticos	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Análise dos Cronopotenciogramas	35
5.2 Análise das Micrografias	43
5.3 Análise da Composição	47
5.5 Testes Fotocatalíticos	53
6 CONCLUSÕES	60
7 REFERÊNCIAS	62
8 APÊNDICES	69
8.1 Informações sobre o sal utilizado	69
8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	73
8.3 Espectrofotometria UV-Vis (Reflectância e Absorbância)	75

1 INTRODUÇÃO

Como resultados da intensa industrialização e urbanização das últimas décadas recursos naturais como a água potável continuam a ser poluídos e causam uma ameaça ao abastecimento de água [1] e a saúde pública [2]. Nos últimos anos houve grande interesse no desenvolvimento de tecnologias para a preservação, tratamento e purificação de corpos aquáticos [3]. Um método versátil e viável para o tratamento de água e ar são os processos oxidativos avançados (POAs) como o foto-Fenton, ozonização e a fotocatalise homogênea e heterogênea [4]. A fotocatalise heterogênea pode ser aplicada para o tratamento de efluentes e de gases, e apresenta diversas vantagens como a possibilidade de reutilização de fotocatalisadores, estabilidade química, não toxicidade, e baixo custo [5].

Semicondutores são aplicados como fotocatalisadores, em geral, na forma de pó e filmes finos [6], em particular devido à alta razão entre área superficial por volume destes materiais, especialmente materiais nano e microestruturados. Essa alta razão é favorável na disponibilidade de sítios ativos para a adsorção de poluentes e nas subsequentes reações de oxirredução que ocorrem na superfície do fotocatalisador. Uma das vantagens do uso de filmes é a facilidade da separação para o reuso, enquanto para o uso de pós são necessários processos como filtragem e secagens [7]. Uma das técnicas utilizadas na literatura para a obtenção de filmes óxidos anódicos semicondutores é a Oxidação Eletrolítica à Plasma (PEO), onde um substrato metálico é anodizado sob condições de alto campo elétrico resultando em descargas de plasma na superfície do óxido [8]. O óxido resultante da síntese por PEO é um semicondutor microestruturado e essa técnica permite a alteração da morfologia, composição, microestrutura e propriedades elétricas e ópticas [9,10] do filme a partir da modificação dos parâmetros de anodização. Tais parâmetros influenciadores incluem: pH, temperatura e composição da solução eletrolítica, densidade de corrente ou potencial aplicado, tempo de anodização [11,12].

Grande partes dos estudos na literatura utilizam o titânio como substrato metálico para obtenção do filme óxido dióxido de titânio (TiO_2) como semicondutor para fotocatalise de poluentes devido as propriedades elétricas e ópticas do filme. Uma desvantagem do uso desse metal é o preço quando comparado com metais como alumínio. O alumínio é um metal abundante e de vasta aplicação na indústria e tecnologia, mas o óxido formado pela anodização de alumínio (Al_2O_3) não apresenta propriedades elétricas e ópticas similares as do TiO_2 . Uma possível solução é a adesão de partículas que apresentem propriedades favoráveis à aplicação como fotocatalisadores à superfície do óxido anódico durante a anodização, a partir da adição de sais ou nanopartículas à solução eletrolítica [13], e por uma série de mecanismos durante o

crescimento do filme óxido anódico as partículas podem ser aderidas a superfície, criando filmes mistos [14], dopados [15] ou heteroestruturas [16].

Cerca de 90% do nióbio disponível está localizado no Brasil [17], o que trouxe atenção de cientistas e até políticos para as propriedades e possíveis aplicações tecnológicas de um material do qual nosso país tem monopólio natural, sendo as maiores jazidas encontradas nos estados de Minas Gerais e Goiás [18,19]. O nióbio é um metal de transição encontrado em grande parte na natureza na forma da fase cristalina pirocloro, que pode conter até um teor máximo de 71% de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) [18], na forma de minérios como a columbita, que é a mais comum na natureza, e a tantalita. Uma das maiores empresas de mineração de nióbio é a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) [18,19], que realiza extração e tratamento do minério e é uma empresa brasileira com subsidiários e distribuidores no Brasil, na América do Norte, Europa e na Ásia. A aplicação de óxidos de nióbio é vasta e inclui as áreas de capacitores eletrolíticos, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotocromáticos e catalisadores [20].

Neste estudo é realizada a anodização de um substrato metálico de alumínio a partir do processo de oxidação eletrolítica à plasma (PEO) contendo um sal de nióbio, oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$) na solução eletrolítica. O sal utilizado foi cedido pela CBMM sem custo, e mais informações sobre o material, fornecidas pela empresa, estão na seção Anexos 1. O estudo busca incorporar nióbio para a obtenção de pentóxido de nióbio aderido à superfície do óxido de alumínio obtido por PEO, formando um óxido anódico misto Al/Nb para possível aplicação como fotocatalisador heterogêneo na decomposição de poluentes em meio aquoso. Foram investigados os efeitos das variáveis de síntese de concentração e temperatura da solução eletrolítica, resultando em variações nas respostas eletroquímicas, na morfologia, composição e potencial para aplicação em fotocatalise heterogênea dos óxidos anódicos obtidos.

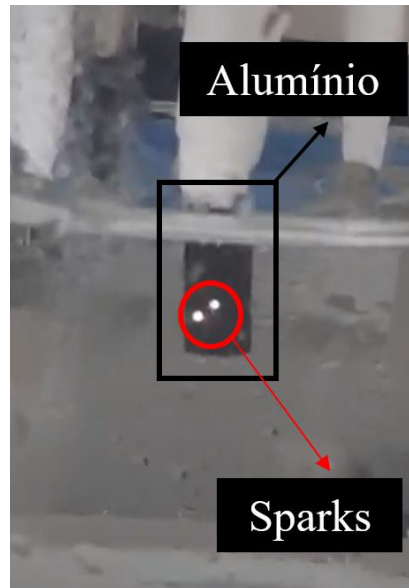
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Oxidação Eletrolítica a Plasma

O processo de oxidação eletrolítica a plasma, também conhecido como MAO (micro-arc oxidation) é um método de tratamento de superfícies, onde a partir da anodização de diferentes metais em um eletrólito adequado, um filme óxido é formado [21]. Durante a anodização sob PEO descargas de plasma são visíveis na superfície do substrato e estas descargas são denominadas sparks na literatura. Estas descargas podem ser observadas durante

o processo nas faces do metal [8], e são acompanhadas pela evolução de gases. Na Figura 1 abaixo podemos observar a presença de sparks na superfície do alumínio durante a oxidação eletrolítica à plasma. Os sparks são de baixa duração, menos de um segundo, e ocorrem em diferentes regiões do metal com o passar do tempo.

Figura 1 - Foto ilustrando a presença de sparks na superfície do alumínio (eletrodo de trabalho) durante o processo de anodização por PEO dentro da célula eletroquímica.



Fonte: Elaborada pela autora.

A técnica de PEO é uma forma de anodização de metais válvula como o alumínio e a zircônio, caracterizado por um alto campo elétrico e ruptura dielétrica seguida pela presença de sparks na superfície do metal durante a anodização [21]. Uma das primeiras descrições do método, de acordo com a literatura atual [21], foi em 1880, por Sluginov, em uma publicação intitulada “No fenômeno luminoso, observado em líquidos durante a eletrólise” [22]. A técnica se tornou mais conhecida durante as últimas décadas, em particular devido a estudos realizados nas décadas de 80 [23] e 90 [24], dando início a pesquisas focadas na otimização e aplicação do método em diferentes áreas.

Uma característica particular dos metais válvula é a formação de um óxido passivo na superfície do metal na presença de oxigênio [25], o que possibilita a utilização destes metais no processo de PEO. Os metais válvula são metais como alumínio, titânio e magnésio e estão entre os mais comuns na literatura para aplicação no processo de PEO [26]. A partir do processo de PEO, é formada na superfície do metal uma camada de óxido anódico, que pode ser utilizado em diversas aplicações como proteção de superfícies para aplicações em biomedicina, eletrônica, automobilística e outras [27].

Outro componente do processo de PEO é a solução eletrolítica, referida como eletrólito. Essa solução pode ser alcalina ou ácida [27], e o eletrodo sendo polarizado anodicamente e os contra eletrodos são submergidos durante a oxidação eletrolítica. As propriedades do eletrólito como condutividade, pH, composição e temperatura são parâmetros que podem influenciar a morfologia e composição do óxido anódico formado [11]. O eletrólito não é a única variável do processo, e a densidade de corrente (no modo galvanostático) ou potencial (no modo potenciostático) também influenciam a formação do óxido anódico, podendo alterar propriedades do filme óxido obtido [12].

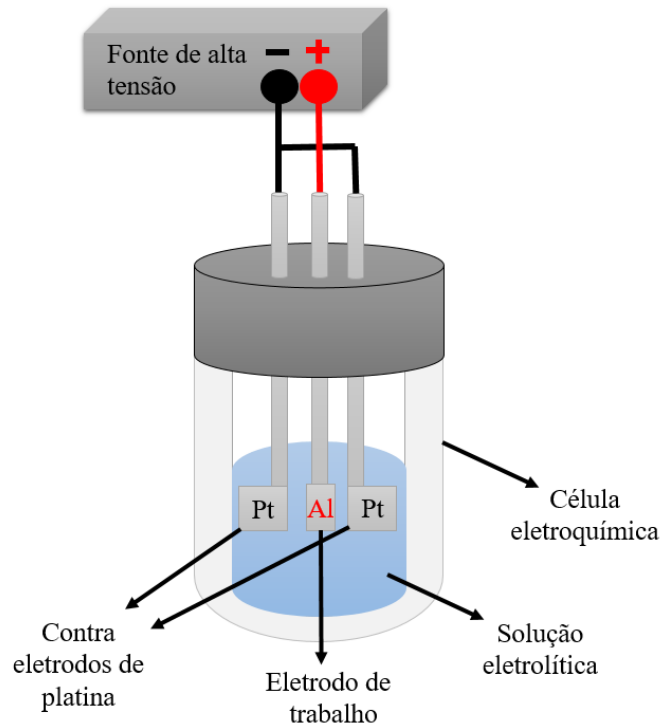
Devido às propriedades de proteção contra corrosão, elétricas, ópticas, térmicas e atividade bactericida dos filmes anódicos obtidos por PEO, o método tem sido de grande interesse nas últimas décadas em diversas áreas tecnológicas [27]. O grande interesse resultou no crescimento do número de investigações relacionadas ao processo de PEO, desde o favorecimento do processo, até adição de diferentes partículas ou íons ao filme óxido obtido [13]. Além do controle dos parâmetros de anodização como citados anteriormente, a adição de partículas ou íons durante o processo de PEO, ao eletrólito, é utilizada para a obtenção de materiais dopados [15], heteroestruturas [16] e óxidos mistos [14].

Apesar de primeiramente desenvolvido no século XIX, o interesse recente no processo de PEO é demonstrado em estudos recentes, com incorporação de outros materiais de interesse atual como o grafeno [28] e nanopartículas [29].

2.1.1 Mecanismo de Formação do Óxido Anódico por PEO

No método de PEO um eletrodo de trabalho formado com o metal válvula a ser anodizado é colocado em uma célula eletroquímica com contra eletrodos e estes são imersos na solução eletrolítica [30]. A Figura 2 abaixo é uma representação de uma célula eletroquímica utilizada no processo de PEO, com o eletrodo de trabalho a ser anodizado, os contra eletrodos paralelos para manter o campo elétrico homogêneo e a solução eletrolítica e os eletrodos são conectados a fonte.

Figura 2 - Figura representativa de uma célula eletroquímica utilizada para PEO.



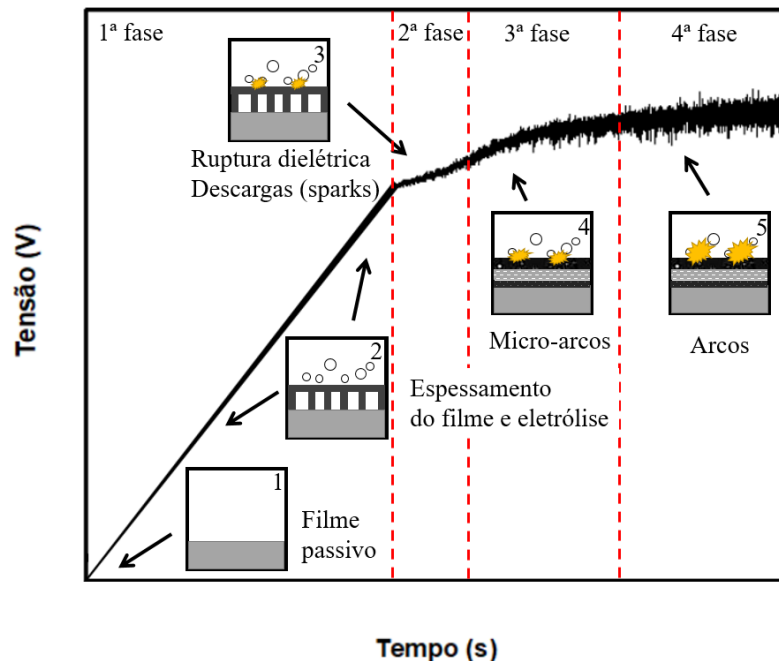
Fonte: Elaborada pela autora.

A anodização tem princípio quando a fonte é ligada, iniciando a polarização anódica do eletrodo de trabalho. O processo de anodização pode ser potenciostático onde ocorre a variação da corrente e a tensão é constante, ou galvanostático, onde a densidade da corrente é mantida constante e ocorre a variação da tensão em função do tempo de anodização [31]. Estudos mais recentes também exploram o uso de correntes alternadas [32] e pulsadas [33] para a obtenção de filmes anódicos por PEO.

A anodização por PEO é caracterizada por anodização acima da tensão de ruptura dielétrica do metal, e pelo modo galvanostático é possível observar a oscilação da tensão em função do tempo [31]. Durante a primeira fase do processo, onde ocorre o aumento da tensão sem a presença de oscilações de tensão ou sparks, é formado um filme óxido passivo e é iniciada a evolução de gases [34]. A primeira fase do processo é seguida pela ruptura dielétrica, caracterizada pela presença de sparks e pelo início da oscilação da tensão em função do tempo. Na terceira fase são observados sparks mais intensos, também chamados de micro-arcs e na quarta fase os sparks mais intensos são chamados de arcs e podem até danificar a estrutura do filme devido a intensidade das descargas [31]. A representação das quatro fases pode ser observada na Figura 3 abaixo, adaptada de Yerokhin *et al.* [34], onde podemos observar o comportamento do cronopotenciograma para uma oxidação eletrolítica à plasma no modo

galvanostático. Na figura também observamos a representação do espessamento do filme, liberação de gases e descargas de plasma observadas na superfície do metal anodizado.

Figura 3 - Representação do cronopotenciograma para PEO galvanostático e fases de formação do óxido anódico.



Fonte: Adaptada de Yerokhin [34].

Como é possível observar na Figura 3, um filme passivo não poroso é formado inicialmente durante o processo de PEO. Na primeira fase do processo galvanostático, a tensão cresce de forma linear e de acordo com a Lei de Ohm, que pode ser observada abaixo na Equação 1. Sendo a corrente constante no modo galvanostático, tem-se o aumento linear da resistência e da tensão até o ponto de ruptura dielétrica [25]. A ruptura dielétrica é atingida na presença de condições de alto campo elétrico, dando início a presença de descargas de plasma na superfície do metal [34].

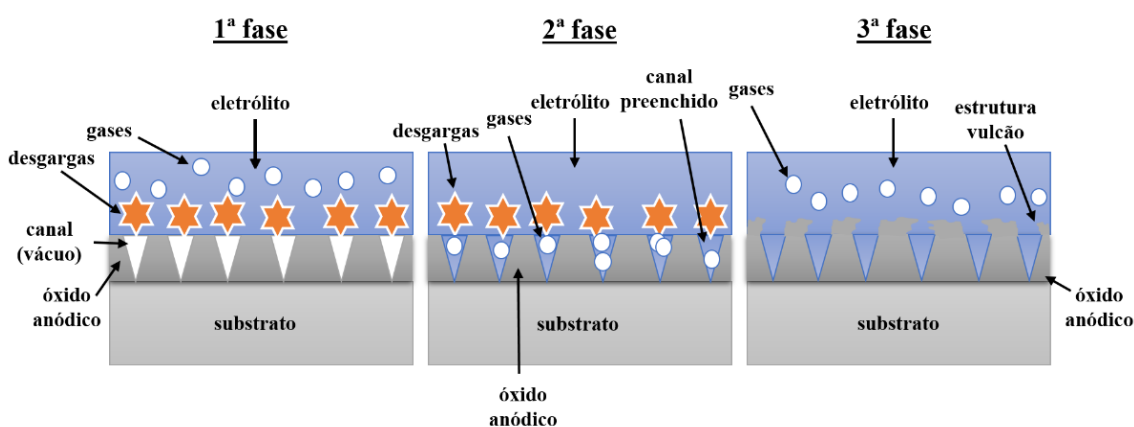
$$V = I \times R, \text{ onde } V \text{ é a tensão, } I \text{ é a corrente e } R \text{ é resistência.} \quad (1)$$

Uma das descrições da literatura para o crescimento do filme óxido por PEO é chamado mecanismo de crescimento outward-inward [35], onde ocorre a formação do filme óxido e a dissolução do mesmo filme formado, um processo que ocorre simultaneamente [36]. Alguns estudos [37,38] indicam que inicialmente com a presença de sparks o crescimento do filme ocorreria junto a dissolução, e com o passar do tempo de anodização a tendência mudaria para a dissolução do filme.

O mecanismo de formação do filme óxido por PEO possui diversos modelos na

literatura e é descrito por vários estudos através dos anos [39-42], descrevendo a relação entre o eletrólito, o substrato sendo anodizado e as descargas de plasma. Um destes modelos é o de canais de descargas descrito por Jiang *et al.* [41], dividindo o processo em três etapas: na primeira etapa ocorre uma instabilidade localizada no filme quando o óxido atinge tensão de ruptura dielétrica, causando a formação de canais de descarga na superfície do óxido que podem ser observados na Figura 4 abaixo.

Figura 4 - Representação das 3 fases de formação do filme óxido anódico pelo modelo de canais de descargas descrito por Jiang *et al.*



Fonte: Adaptada de Jiang [41].

Na segunda etapa, íons provenientes do eletrólito preenchem o canal formado rapidamente devido as condições locais de alta pressão e alta temperatura [34] e alto campo elétrico, movendo os ânions para dentro do canal por eletroforese. Ocorre o resfriamento dos canais e os produtos das reações são aderidos as paredes do canal. A eletroforese é o movimento de partículas (íons) a partir da influência de um campo elétrico [43], dado pela Equação 2 abaixo. Na terceira etapa final os gases produto são ejetados do canal, resultando em “estruturas vulcão” na morfologia do filme óxido obtido.

$$v = E \times m, \text{ onde } v \text{ é velocidade, } E \text{ é força do campo elétrico e } m \text{ é a mobilidade} \quad (2)$$

eletroforética.

Outro modelo aceito para a descrição da causa da ruptura dielétrica durante o processo de PEO é o avalanche de elétrons [44]. Proposto por Ikonopisov em 1976 [40], é proposto que a presença de rachaduras ou imperfeições no filme na presença de solução eletrolítica dariam partida ao processo de ruptura dielétrica, os íons provenientes do eletrólito causando a oxidação do filme e elétrons também partindo do eletrólito seriam injetados na banda de condução do óxido sendo formado. O alto campo elétrico característico do processo de PEO aceleraria estes

elétrons à uma velocidade que causaria ionização por impacto com átomos, liberando mais elétrons e causando a “avalanche”.

Um terceiro modelo descrito por Wang *et al.* [45] no qual o processo é novamente descrito em três estágios. No primeiro estágio uma camada de filme óxido formada com presença de imperfeições é formada, e ocorre a evolução de gases na superfície do óxido, formando uma camada de bolhas. No segundo estágio são formadas micro-regiões de alto campo devido à presença de ânions provenientes do eletrólito na superfície da camada de bolhas. Como resultado, pode ocorrer a ionização dos gases que formam a camada de bolhas, destruindo a camada de bolhas e emitindo energia na forma de luz. A terceira e final fase, após a quebra da camada de bolhas a descarga de plasma ocorre em pontos dielétricos mais fracos, localizados nas imperfeições do óxido [42,45].

A temperatura do plasma na superfície do filme durante a anodização de alumínio teve um alcance de 4000 a 9000 K no estudo de Hussein *et al.* [46]. O aumento localizado das temperaturas por PEO influencia a formação de estruturas cristalinas no óxido anódico formado, como α -alumina e γ -alumina no caso da anodização do alumínio [47,48]. Mudanças de cristalinidade, composição e microestrutura estão relacionadas a diferentes propriedades como resistência contra corrosão [30]. Na síntese por PEO estas propriedades estão relacionadas com as descargas de plasma na superfície do substrato metálico [49] devido ao aquecimento localizado e a fusão local durante o processo de anodização [35]. As diferentes fases e descargas localizadas na superfície do metal durante o processo de PEO estão relacionadas com as propriedades do filme obtido, devido ao volume e duração do aumento da temperatura na superfície, proveniente das descargas [35].

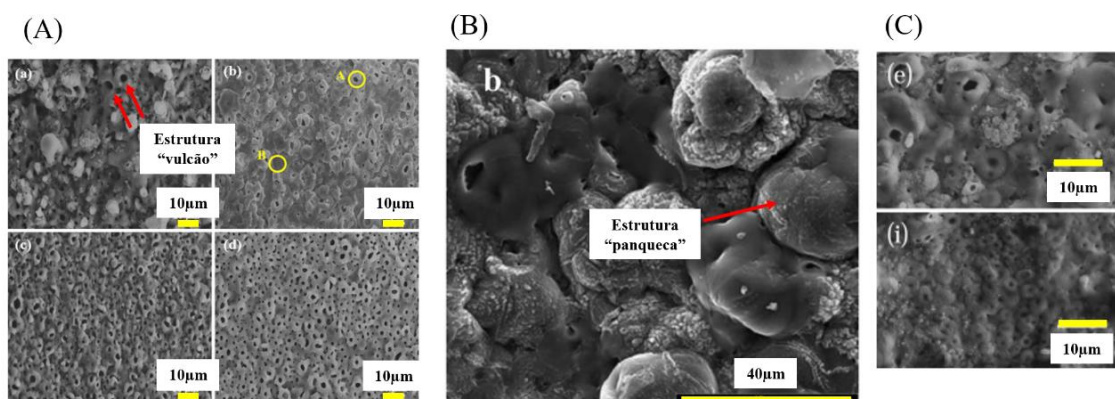
2.1.2 Características e propriedades dos óxidos anódicos obtidos por PEO

A síntese por anodização ou PEO resultam em óxidos anódicos de características e propriedades distintas. Óxidos anódicos nanoestruturados são em grande parte obtidos por anodização abaixo da tensão de ruptura dielétrica do material, enquanto materiais obtidos por PEO, em geral, são micro estruturados. A alumina anódica nanoporosa (NAA) [50] e os nanotubos de TiO_2 (TiO_2 -NTs), ambos obtidos por anodização comum, [51] estão entre os óxidos anódicos mais estudados na literatura, com aplicações em diferentes áreas tecnológicas como sensores [52,53], baterias [54], materiais biocompatíveis para implantes [55], liberação controlada de medicamentos (drug delivery) [55,56], fotocatalisadores [57,58], filtração [59,60], etc. Devido a superfície nanoestruturada resultando em alta razão entre área superficial por

volume [61] tais óxidos possuem grande versatilidade para aplicação, e o controle dos parâmetros durante a síntese permitem o controle da morfologia e composição do filme óxido.

O campo de alta tensão, a ruptura dielétrica e as descargas de plasma presentes na anodização por PEO resultam em óxidos anódicos microestruturados, não auto organizados. Em diversos estudos, os filmes formados são porosos, com variação de diâmetro de poros e morfologia heterogênea. Na Figura 5 abaixo podemos observar micrografias de alumínio anodizado por PEO em diferentes estudos da literatura. A superfície das amostras apresenta poros, rachaduras e, em alguns casos, estruturas “panqueca” onde uma área onde o óxido fundido é resfriado, mantendo uma aparência característica [35]. O formato dos poros em algumas amostras é parecido com um vulcão, com as bordas dos poros elevadas e o poro no centro da estrutura.

Figura 5 - Micrografias da literatura de óxidos anódicos obtidos por anodização de Al por PEO.



Fonte: (A) Fattah-alhosseini *et al.* [62], (B) Hakimizad *et al.* [33] e (C) Vakili-Azghandi *et al.* [63].

Apesar de não oferecer o controle e auto-organização da morfologia como a anodização abaixo da tensão de ruptura dielétrica, os óxidos anódicos obtidos por PEO apresentam propriedades que oferecem vantagens para diferentes aplicações dos filmes. A resistência a corrosão é uma das características dos filmes obtidos por PEO, assim como a resistência ao desgaste e a resistência ao calor [64]. Propriedades como a resistência a corrosão, de acordo com Loghman *et al.* [65] estão relacionadas com o óxido passivo formado no início da anodização, de baixa porosidade e aderido ao substrato metálico.

Outra propriedade estudada na literatura é a biocompatibilidade de óxidos anódicos obtidos por PEO, em particular para o uso bactericida e biomédico [66]. Apesar da presença de poros, a síntese dos óxidos por PEO apresenta diversas vantagens quando comparado a outros métodos de obtenção de óxidos biocompatíveis, como: baixo custo de equipamentos, adesão do filme passivo ao substrato, menor impacto ao meio ambiente e resistência contra corrosão.

Outra vantagem importante é a possibilidade de adição de partículas e íons durante o processo de anodização, podendo favorecer as propriedades bactericidas assim como outras características dos filmes [66].

Propriedades elétricas e ópticas [67] de óxidos anódicos como o TiO_2 também geram interesse em aplicações como fotocatalisadores heterogêneos. Entre as vantagens do uso de filmes na fotocatalise heterogênea estão a praticidade na recuperação para reutilização do semicondutor e a estabilidade química do óxido [68]. Assim como para as propriedades e aplicações anteriores, há um interesse na literatura para a adição de partículas ou íons durante o processo de PEO para o favorecimento de suas propriedades elétricas e ópticas [9,10], em particular para a aplicação em fotocatalise sob luz visível. A adição de partículas e íons, assim como a fotocatalise heterogênea serão discutidas nos próximos tópicos.

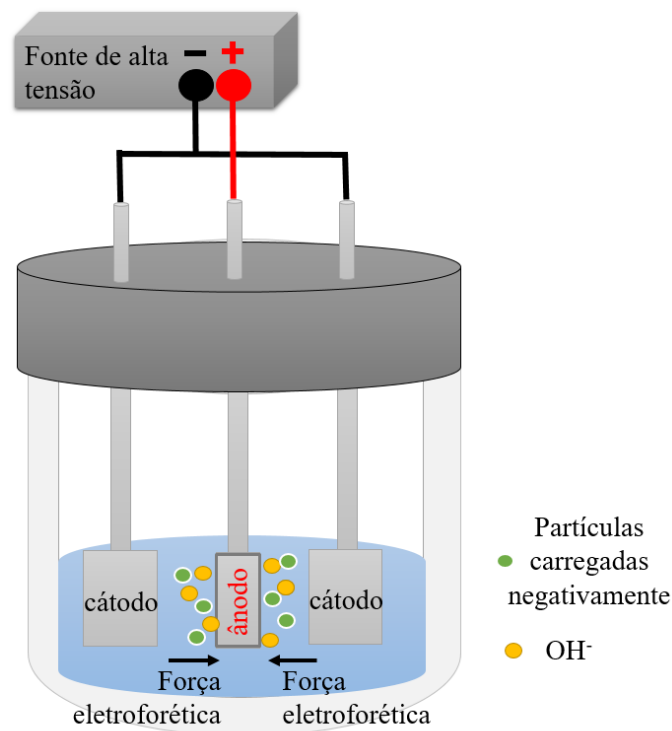
2.1.3 Adição de partículas e íons por PEO

Uma das vantagens da anodização é a possibilidade de adição de partículas ou íons durante o processo de oxidação por adição à solução eletrolítica. Essa possibilidade permite a formação de óxidos anódicos com propriedades modificadas a partir da aderência de partículas ou íons a superfície do filme óxido. A técnica é extensamente utilizada na literatura por sua praticidade, a partir da adição de íons ou nanopartículas à solução eletrolítica [15,69,70]. O eletrodo de trabalho é polarizado positivamente durante a anodização e resulta na atração de ânions provenientes do eletrólito para a interface eletrodo de trabalho/eletrólito, possibilitando a adesão de partículas ao filme óxido. De acordo com a literatura [13], a maior parte das adições realizadas em estudos são por adição de pó ou solventes ao eletrólito e a maior parte das partículas aderidas são carregadas negativamente. A dispersão uniforme das partículas na solução eletrolítica é importante para o processo, e um eletrólito favorável não forma aglomerações ou precipitados [13]. Existem estudos que demonstram a incorporação de cátions como nióbio quando parte de um ânion do sal complexo utilizado para adição de partículas ao eletrólito [71]. Entretanto, também existe evidência da possibilidade de incorporação de cátions como prata na superfície do óxido anódico formado no anodo [72], o que indica a possível influência de outros fatores com a força eletrofotérica na movimentação dos íons e incorporação resultante do processo.

Características como o potencial zeta e a presença de sedimentação e aglomerações pode alterar o nível de adesão das partículas ao filme óxido [73]. O potencial zeta é definido por Lu *et al.* [74] como a diferença de potencial entre o meio de dispersão e o meio de dispersão

envolvendo a partícula adicionada. No caso da solução eletrolítica, o potencial zeta seria a diferença de potencial entre o eletrólito (bulk) e o eletrólito ao redor das partículas adicionadas. O potencial zeta indica a estabilidade da dispersão em uma solução e fatores como o pH, a temperatura, concentração das partículas adicionadas, tamanho das partículas e outros influenciam o potencial zeta [75]. Um potencial zeta maior indica maior estabilidade, com menores formações de precipitados e aglomerações [13,74], e o aumento do pH de uma solução pode resultar no aumento do potencial zeta, ou seja, aumentar a estabilidade da solução [13,76]. Outros fatores que podem influenciar a adesão de partículas no óxido, além do potencial zeta, incluem a agitação do eletrólito, fusão local do óxido devido as descargas, a força eletroforética e a evolução de gases, como foi observado por Rehman *et al.* [77] na incorporação de nanopartículas ZrO_2 em um substrato de Mg por PEO. A migração de partículas carregadas negativamente dentro da célula eletroquímica pode ser observada na representação da Figura 6 abaixo.

Figura 6 - Representação da migração de partículas dentro da célula eletroquímica, para o processo de PEO com adição de partículas.



De acordo com Lu *et al.* [79], a adição de nanopartículas de SiO_2 ao eletrólito comparada a adição de micropartículas SiO_2 pode resultar em mecanismos diferentes de adesão ao óxido obtido por anodização de Mg; as nanopartículas sendo aderidas por canais de descarga e poros

enquanto as micropartículas são aderidas pela superfície.

O objetivo na maioria dos estudos com adição de partículas ao filme óxido por PEO é o favorecimento de propriedades do filme para aplicações tecnológicas. A Tabela 1 abaixo relaciona a adição de partículas por PEO em alguns estudos recentes, entre 2018 a 2021, o substrato metálico e a propriedade e campo de aplicação do óxido anódico resultante.

Tabela 1 - Exemplos recentes da literatura relacionando substrato metálico, partícula incorporada e propriedades ou aplicação para óxidos anódicos obtidos por PEO.

Substrato metálico	Partícula incorporada	Propriedades/aplicação	Referências
Titânio	Ítrio	Bactericida	[80]
	Prata		[15]
	Molibdênio, vanádio e tungstênio (separadamente)	Fotocatálise	[10]
Alumínio	Samário e európio		[81]
Titânio e Alumínio	Ferro	Magnetismo	[82]
Alumínio	Cério e európio (ao mesmo tempo e separadamente)	Fotoluminescência	[83]

Fonte: Elaborada pela autora.

Podemos observar na Tabela 1 os substratos titânio e alumínio sendo utilizados para a adição de partículas, e diferentes partículas como ítrio, prata, molibdênio e outras sendo adicionadas para exploração de propriedades como antibacteriana, fotoluminescência, magnetismo e fotocatalise. Nestes estudos apresentados a adição de partículas resultou em modificações da composição, morfologia, microestrutura e, como resultado, as propriedades dos filmes anódicos. Na próxima seção serão explorados mais estudos exemplificando o uso de PEO para filmes anódicos utilizados em fotocatalise.

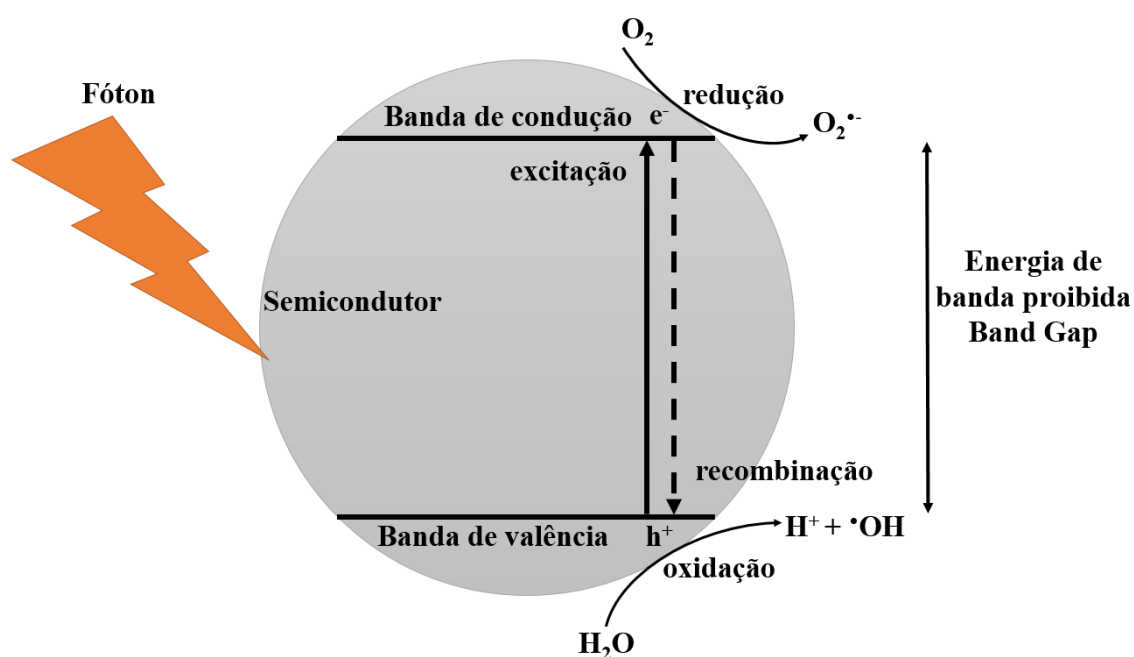
2.2 Fotocatálise Heterogênea e PEO

A fotocatalise é um dos “processos oxidativos avançados” (POAs) ou “tecnologias oxidativas avançadas” [84], desenvolvidos para o tratamento de ar e água. O uso de processos oxidativos avançados permite destruição de contaminantes como pesticidas, toxinas naturais e poluentes orgânicos persistentes em baixas concentrações [85]. Os POAs incluem diversos processos como fotocatalise, ozonização, processos foto-Fenton e o que estes processos apresentam em comum é a presença de um agente oxidante altamente reativo como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) [4].

A definição de fotocatalise heterogênea, por Colmenares *et al.* [86], é catalise como meio de aceleração de foto-reações, onde radiação (UV e/ou vis) é irradiada sobre um fotocatalisador, que para o caso da fotocatalise heterogênea, são geralmente semicondutores devido suas

propriedades ópticas e elétricas. Quando o semicondutor absorve fótons, de energia igual ou superior a energia de banda proibida do semicondutor, elétrons da banda de valência migram para a banda de condução, formando pares elétron-buraco. Os pares elétron-buraco (e^-h^+) reagem com a água e os radicais resultantes destes pares reagem com o poluente na superfície do semicondutor, resultando na formação de novos produtos [86]. Na Figura 7 abaixo podemos observar uma representação do fenômeno, desde a excitação até a recombinação com o elétron retornando a banda de valência.

Figura 7 - Representação do fenômeno de fotocatalise heterogênea na superfície de um semicondutor.



Fonte: Adaptado de Herrmann [84].

Segundo Colmenares *et al.* [86] a fotocatalise ocorre por dois processos principais: absorção e reação. Na figura 7 podemos notar a energia de banda proibida (band gap), que é o valor de energia entre a banda de valência e a banda de condução de um semicondutor. A capacidade de absorção de um semicondutor está relacionada com a energia de banda proibida: o semicondutor só absorve um fóton ($h\nu$) e ocorre a consequente migração do elétron quando a energia do fóton é igual ou superior a energia de banda proibida ($h\nu \geq E_g$) [84]. Para semicondutores com valores de band gap maiores, são necessários fótons com maior energia, o que no espectro de radiação eletromagnética significa ondas com menores comprimentos de onda, como as radiações eletromagnéticas no espectro ultravioleta. Para o semicondutor TiO_2 , de valor de band gap 3,02 eV, o comprimento de onda necessário é $\lambda \leq 400 \text{ nm}$, ou seja, UV-próximo [85]. Apesar da importância do valor de energia de band gap para a fotocatalise

heterogênea outros fatores como razão área superficial/volume e sítios ativos e recombinação do par elétron-buraco também influenciam na fotocatalise.

Os semicondutores para fotocatalise heterogênea mais utilizados na literatura são na forma de pó ou filmes, e em estudos recentes na forma de nanocompositos polímeros com interfaces cerâmicas [87]. A partir da técnica de PEO é possível a obtenção de filmes semicondutores aderidos a um substrato metálico que como visto em exemplos anteriores, pode ser aplicado para a fotocatalise heterogênea. Um dos óxidos anódicos obtidos por PEO mais utilizados é o TiO_2 [88-91], mas outros óxidos anódicos também são explorados como ZrO_2 [83], ZnO [92] e MgO [93,94]. Muitos estudos, em particular com substratos de titânio estudam a incorporação de partículas para o favorecimento da atividade fotocatalítica das amostras na degradação de poluentes como corantes, medicamentos, pesticidas, etc. Outro foco de muitos destes estudos é na diminuição da energia de band gap para possibilitar degradação de poluentes sob luz visível ou luz solar. Neste estudo será explorado o uso de um substrato de alumínio com adesão de nióbio ao óxido anódico, utilizando materiais de baixo custo para a obtenção de um semicondutor para fotocatalise heterogênea de corantes.

2.3 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é uma ferramenta que permite a investigação do efeito de variáveis. Em um planejamento fatorial um valor fixo de variáveis é estabelecido e a partir deste são determinados os níveis de variação [95]. Por exemplo, em um planejamento fatorial 2^2 , duas variáveis são exploradas em um total de dois níveis. No caso deste estudo, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 onde as variáveis concentração e temperatura foram exploradas em dois níveis, totalizando 4 experimentos para a investigação de todas as combinações possíveis entre os níveis e variáveis. Na Tabela 2 abaixo podemos observar a ordem dos experimentos e os níveis de variação da concentração e da temperatura.

Tabela 2 - Planejamento fatorial 2^2 explorando a concentração e a temperatura do eletrólito durante a anodização por PEO.

Experimento	Concentração do eletrólito (C)	Temperatura do eletrólito (T)	Interação (CxT)	Respostas
1	-	-	+	y ₁
2	+	-	-	y ₂
3	-	+	-	y ₃
4	+	+	+	y ₄

Fonte: Adaptado de Bruns [95].

Os efeitos das variáveis podem ser calculados a partir das respostas observadas na Tabela 2, a partir das Equações 3, 4 e 5 abaixo. Nas seguintes equações as respostas são analisadas de acordo com a combinação das variáveis, resultando no efeito da modificação de cada variável e no efeito da interação de ambas as variáveis.

$$\text{Efeito Principal da Concentração (C)} = \frac{(\bar{y}_2 + \bar{y}_4) - (\bar{y}_1 + \bar{y}_3)}{2} \quad (3)$$

$$\text{Efeito Principal da Temperatura (T)} = \frac{(\bar{y}_3 + \bar{y}_4) - (\bar{y}_1 + \bar{y}_2)}{2} \quad (4)$$

$$\text{Efeito da interação das variáveis Con. x Temp. (CxT)} = \frac{(\bar{y}_1 + \bar{y}_4) - (\bar{y}_2 + \bar{y}_3)}{2} \quad (5)$$

Os experimentos foram realizados em duplicata, totalizando 8 amostras e foi possível obter o erro global dos experimentos e o erro dos efeitos. Estes também foram calculados a partir das Equações 6 e 7 abaixo, por Bruns *et al.* [95].

$$s_{exp}^2 = \frac{\sum d_i^2}{2N}, \text{ onde } d_i \text{ é a diferença entre respostas no mesmo experimento e } N \text{ é o} \quad (6)$$

número total de experimentos realizados (4 experimentos)

$$s_{efeito}^2 = \sum_i (\alpha_i^2 \frac{s_i^2}{2}), \text{ onde } \alpha_i \text{ é o coeficiente } \pm 1/2 \quad (7)$$

O planejamento fatorial também pode ser aplicado para maiores números de variáveis e níveis, sendo uma ferramenta muito versátil para diversos estudos.

3 OBJETIVOS

O objetivo deste estudo é a síntese, caracterização e investigação das propriedades fotocatalíticas de filmes óxidos anódicos obtidos por PEO a partir da anodização de um substrato metálico de alumínio com a presença de oxalato amoniacal de nióbio no eletrólito visando a incorporação do nióbio no filme óxido.

Investigar as respostas eletroquímicas, a morfologia, a composição e utilizar a ferramenta do planejamento fatorial 2^2 para investigar o efeito de variáveis da síntese dos revestimentos anódicos sob as respostas que influenciam as propriedades.

Investigar a potencial aplicação do semiconductor misto Al/Nb obtido para a fotodegradação de corantes (azul de metileno e rodamina B) sob radiação ultravioleta.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção serão descritos os materiais e equipamentos utilizados para a síntese dos óxidos anódicos, assim como a metodologia utilizada. Também serão citados os métodos e equipamentos para a caracterização das amostras e nos testes fotocatalíticos realizados.

4.1 Materiais e Equipamentos para síntese

- Ácido oxálico (Synth)
- Água deionizada (Osmose reversa, Gehaka OS10 LX)
- Hidróxido de Amônio (Synth-27%)
- Oxalato Amoniacal de Nióbio (OAN) (CBMM) $(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n)$
- Liga de alumínio comercial (97,8%)
- Célula eletroquímica (*lab made*)
- Banho termostaticado
- Balança analítica (Shimadzu-AUY220)
- Fonte (Keithley 2410 SourceMeter 1100V), atenuador de tensão e registrador de tensão (EDAQ e-corder 410 e software E-Chart)
- Condutivímetro (Gehaka-CG1800) e pHmetro (Tecnal TEC-5)

4.2 Metodologia Experimental

Foi feita a anodização de amostras de alumínio sem a presença de nióbio no eletrólito, variando a temperatura do eletrólito. Foi realizado um planejamento fatorial 2^2 nomeado

Planejamento 1 (P1), variando a concentração de nióbio na solução eletrolítica e a temperatura da solução eletrolítica durante o processo de oxidação eletrolítica a plasma. Na Tabela 3 abaixo podemos observar as variáveis, os níveis de variação, relacionados com cada experimento e cada amostra.

Tabela 3 - Planejamento fatorial 2² (P1)

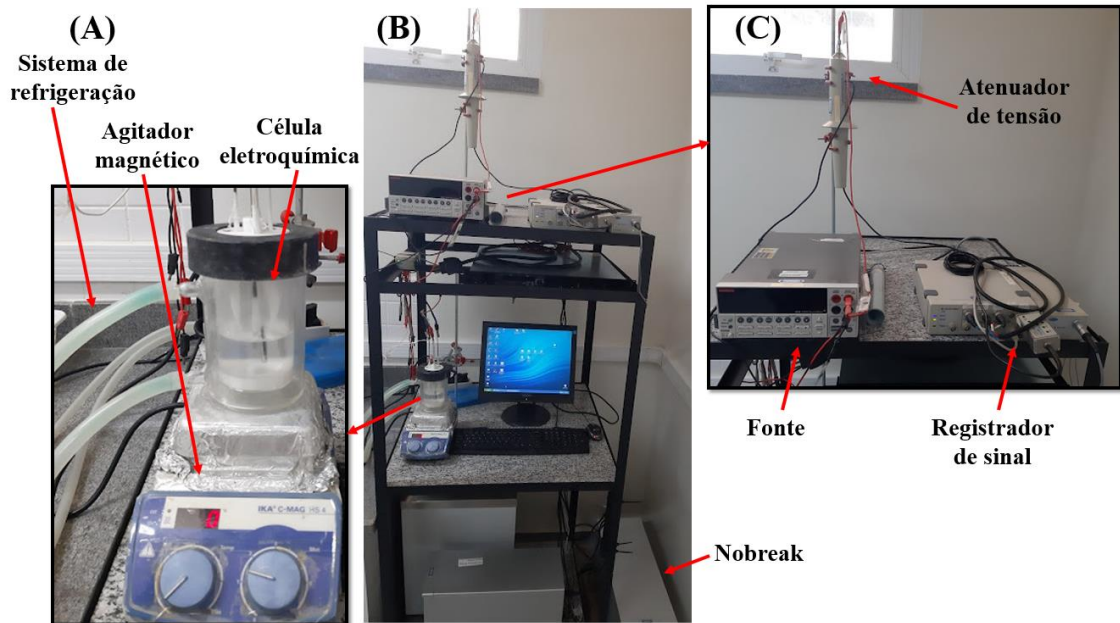
Variáveis	Níveis		Exp.	A	B	Amostras
	(-)	(+)				
A Concentração de OAN no eletrólito (g.L ⁻¹)	8,0	16,0	1	-	-	P101
			2	+	-	P102
B Temperatura do Eletrólito (°C)	8	15	3	-	+	P103
			4	+	+	P104

Fonte: Elaborada pela autora.

Também foi realizada a anodização de amostras de alumínio sem a presença de nióbio no eletrólito, sem a variação da concentração, porém variando a temperatura do eletrólito de 8°C (amostra B08) e 15°C (amostra B015). Todas as amostras e duplicatas foram preparadas com diferentes substratos cortados da mesma liga de alumínio.

Todas as anodizações foram realizadas com densidade de corrente constante de 10 mA/cm² por uma hora, na mesma célula eletrolítica, contendo dois contra eletrodos de platina, todas as amostras da liga de alumínio são de dimensões aproximadas (1,3 cm x 0,5 cm x 0,2 cm) e a área anodizada das amostras foi em média 1,6±0,1 cm². Na Figura 8 abaixo podemos observar uma imagem do sistema utilizado para a anodização de todas as amostras, enquanto na Figura 9 temos uma representação do sistema utilizado e todos os componentes.

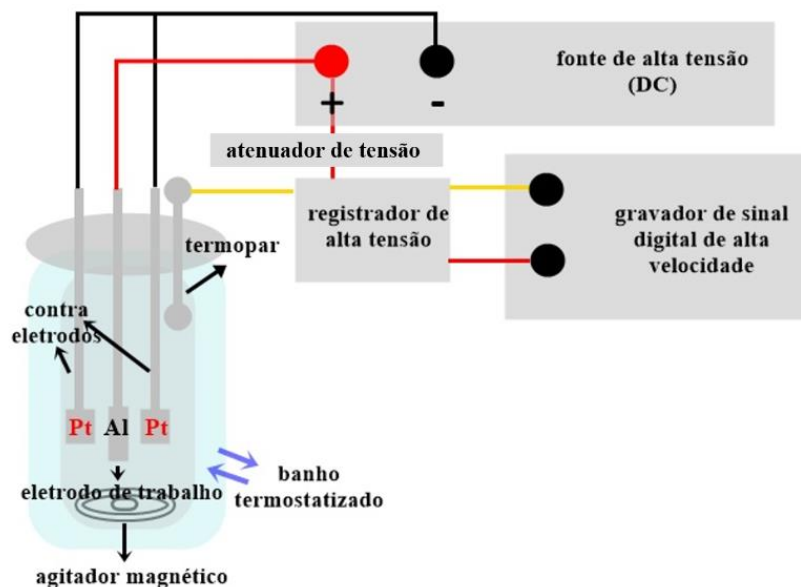
Figura 8 - Imagem do sistema utilizado para a anodização das amostras.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 8 temos (A) a célula eletroquímica utilizada, o agitador magnético e as mangueiras conectando a célula eletroquímica ao sistema de refrigeração, (B) uma imagem ampla do sistema utilizado e (C) a fonte de alta tensão, o registrador de sinal e o atenuador de tensão ao topo do sistema utilizado. Enquanto na Figura 9 os mesmos componentes são representados, assim como os contra eletrodos, o eletrodo de trabalho e o termopar, componentes localizados dentro da célula eletroquímica e submersos na solução eletrolítica.

Figura 9 - Representação do sistema da utilizado para a anodização das amostras.



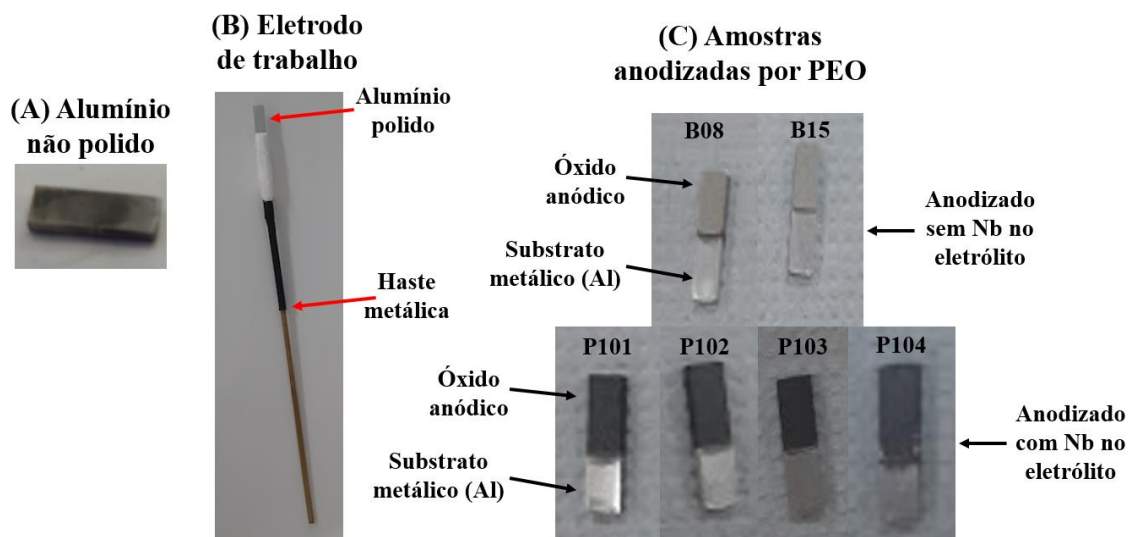
Fonte: Elaborada pela autora.

Os dados de tensão, temperatura e tempo foram obtidos com o gravador de sinal e registrador de tensão, e estes dados foram utilizados para a obtenção dos cronopotenciogramas. É importante ressaltar que os valores de tensão obtidos são relativos ao diferencial de potencial entre os contraeletrodos e o eletrodo de trabalho. Dessa forma, os valores de tensão em função do tempo podem não indicar de forma exata a tensão no anodo durante a anodização.

4.3 Pré tratamento

A chapa metálica de liga de alumínio foi cortada em tamanhos retangulares com arestas agudas e polidas. Foi realizado o polimento mecânico com as lixas d'água de granulações #600 e #1200, respectivamente. As amostras foram limpas com água deionizada. O eletrodo de trabalho foi montado em uma haste metálica com um conector, isolando a área que não seria anodizada com fita veda rosca. Na Figura 10 abaixo podemos observar (A) o substrato de alumínio antes do polimento mecânico, (B) o eletrodo montado utilizando o alumínio polido e (C) e as amostras anodizadas por PEO com (P101, P102, P103 e P104) e sem (B08 e B15) a presença de oxalato amoniacal de nióbio no eletrólito.

Figura 10 - Imagens do substrato de Al antes do pré tratamento, do eletrodo de trabalho e das amostras obtidas após tratamento por PEO.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.4 Solução Eletrolítica

A solução eletrolítica preparada foi constituída de duas soluções: 50% em volume de

uma solução de hidróxido de amônio de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ para 50% em volume de uma solução de oxalato amoniacal de nióbio a concentrações variando de $8,0 \text{ g.L}^{-1}$ a $16,0 \text{ g.L}^{-1}$. As condições de condutividade e pH do eletrólito foram medidas antes e após a anodização, como pode ser observado na Tabela 4, sendo a concentração do eletrólito a mesma para as amostras P101 e P103, assim como é a mesma para as amostras P102 e P104.

Tabela 4 - Valores de pH e condutividade do eletrólito para o Planejamento 1 antes e após a anodização.

Amostras	Exp.	pH inicial	pH final	Condutividade inicial ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Condutividade final ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
P101 e P103	1 e 3	$9,3\pm 0,2$	$9,4\pm 0,2$	$11,2\pm 0,2$	$12,2\pm 0,8$
P102 e P104	2 e 4	$9,2\pm 0,3$	$9,2\pm 0,6$	$17,7\pm 0,9$	$19,5\pm 1,2$

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras anodizadas sem a presença de oxalato amoniacal de nióbio no eletrólito foram preparadas com uma solução eletrolítica de hidróxido de amônio à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ e ácido oxálico à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Os valores de pH e condutividade da solução eletrolítica sem a presença de oxalato amoniacal de nióbio, antes e após a anodização, estão relacionadas na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 - Valores de pH e condutividade do eletrólito para as amostras B08 e B15 antes e após a anodização.

Amostras	T _{inicial} (°C)	pH inicial	pH final	Condutividade inicial ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Condutividade final ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)
B08	8	$9,5\pm 0,1$	$9,5\pm 0,2$	$12,3\pm 0,1$	$12,8\pm 0,2$
B15	15				

Fonte: Elaborada pela autora.

4.5 Caracterização das amostras

A caracterização das amostras sintetizadas foi realizada por meio de investigação morfológica utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Hitachi TM3000 Tabletop Microscope, obtendo-se as micrografias da superfície das amostras de óxido anódico. Todas as análises por MEV foram realizadas com as amostras em duplicata, e cada amostra analisada foi investigada em 3 pontos distintos. A partir das micrografias foram estimados

valores de densidade de poros e área total de poros para as amostras.

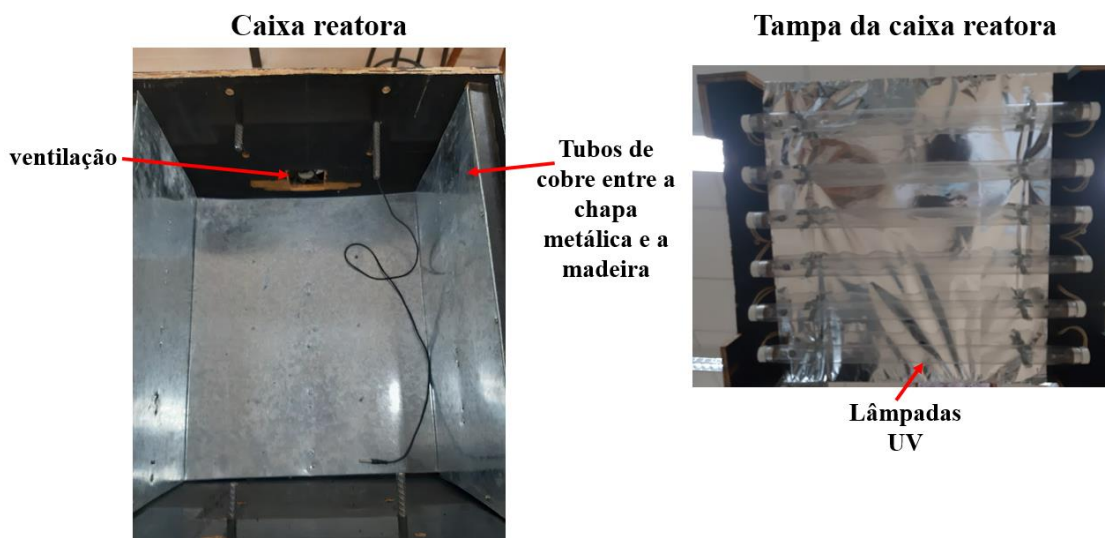
Utilizando o mesmo equipamento, também foi possível obter a composição da superfície do filme anódico por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), obtendo respostas de %at. para os elementos de interesse, em particular alumínio, oxigênio e nióbio.

Em relação aos resultados obtidos a partir das caracterizações, foi utilizado o planejamento fatorial 2^2 para estimar o efeito das variáveis sob as respostas eletroquímicas, morfológicas, de composição e de valor estimado de banda proibida para os filmes óxidos obtidos no Planejamento 1, utilizando as equações 3, 4 e 5 para o cálculo dos efeitos das variáveis. O erro global das respostas obtidas também foi obtido por meio do planejamento fatorial, descrito na seção anterior e utilizando as Equações 6 e 7. Já para as amostras anodizadas fora do planejamento fatorial, sem a presença de nióbio no eletrólito durante a anodização, os erros foram estimados a partir do desvio padrão. Para os estudos eletroquímicos e de morfologia das amostras, a ferramenta ANOVA também foi utilizada para comprovar a existência dos efeitos estimados com um grau de 95% de confiança, utilizando o cálculo estatístico de ANOVA e a comparação de Tukey.

4.6 Testes fotocatalíticos

Foram realizados testes fotocatalíticos para a investigação de possíveis propriedades fotocatalíticas dos os óxidos anódicos sintetizados com presença de OAN no eletrólito. Foram utilizadas soluções de azul de metileno (MB) e rodamina B (RhB) como poluentes teste, sempre em concentrações de 2,5 mg/L em volumes de 5 mL por amostra de óxido anódico, sempre realizando os testes em béqueres de 25 mL. Testes estáticos (2 ou 4 horas sem abrir a caixa reatora) e cinéticos (medidas realizadas de 15 ou 30 minutos, abrindo a caixa reatora para realizar medidas) foram realizados em uma caixa reatora acoplada com sistema de refrigeração (banho termostático FISATOM), ventilação e lâmpadas UV (seis lâmpadas germicidas UVC-15W Osram de intensidade máxima de 254 nm). Imagens da caixa reatora utilizada podem ser observadas na Figura 11, com uma capacidade máxima de cerca de 18 béqueres de 25 mL. Apenas foram comparadas em um mesmo gráfico as amostras de medidas realizadas ao mesmo tempo e os béqueres foram adicionados a caixa reatora aleatoriamente, mudando de posição entre as medidas.

Figura 11 - Imagens da caixa reatora utilizada nos testes fotocatalíticos.



Fonte: Elaborada pela autora.

Além da caixa reatora foi necessário o uso do espectrofotômetro (FENTOM600 S) no modo absorvância para a obtenção de valores pontuais de absorvância da solução poluente teste utilizada em cada análise. O espectrofotômetro foi calibrado com água destilada, a mesma água utilizada para o preparo das soluções dos corantes (azul de metileno e rodamina B). A cubeta foi seca entre as medidas para minimizar os erros, e como descrito anteriormente, só foram comparadas em um mesmo gráfico os resultados de amostras realizadas simultaneamente dentro da caixa reatora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

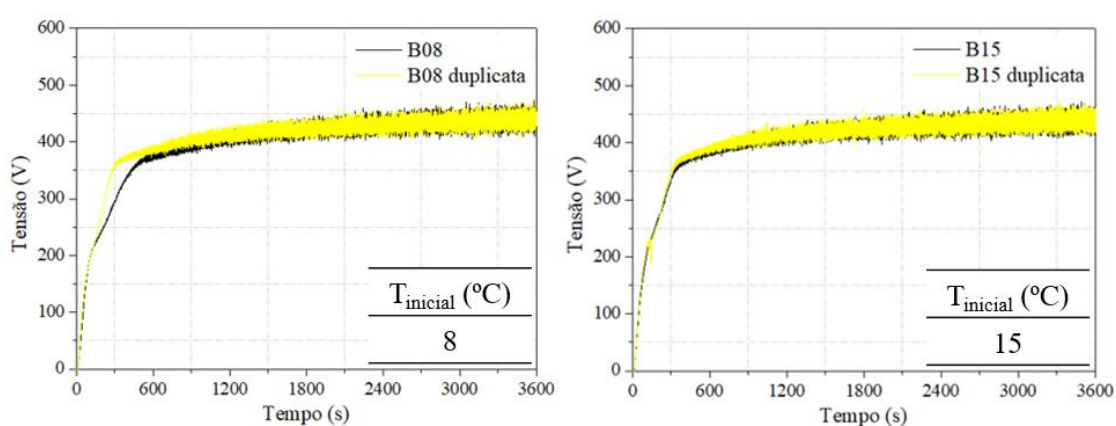
Nessa seção os resultados obtidos para a síntese, caracterização e testes fotocatalíticos dos óxidos anódicos obtidos são apresentados e discutidos. Foram realizadas as análises dos cronopotenciogramas, micrografias, composição, mapeamento da composição e análise da reflectância difusa das amostras. Os efeitos das variáveis do Planejamento 1 sob as respostas de caracterização das amostras foram estimados e discutidos. Os resultados obtidos a partir dos testes de fotocatalise também foram discutidos em relação aos descritos na literatura.

5.1 Análise dos Cronopotenciogramas

Como descrito na seção anterior, foram anodizadas amostras de alumínio com e sem a presença de OAN no eletrólito, e a partir do sistema utilizado foi possível obter os cronopotenciogramas para a anodização galvanostática por PEO realizada. Para as amostras anodizadas sem OAN presente no eletrólito, podemos observar os cronopotenciogramas na

Figura 12 abaixo, onde é possível notar o comportamento característico de curvas de tensão em função do tempo para síntese por PEO [34]. Inicialmente, a partir de $t = 0$ s nos cronopotenciogramas, temos o crescimento da tensão de forma linear de acordo com a Lei de Ohm, até que é atingida a tensão de ruptura dielétrica, seguida da oscilação da tensão em função do tempo.

Figura 12 - Cronopotenciogramas das amostras sintetizadas com eletrólito composto de hidróxido de amônio à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ e ácido oxálico à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ a diferentes temperaturas iniciais de 8°C (amostra B08) e 15°C (amostra B15).

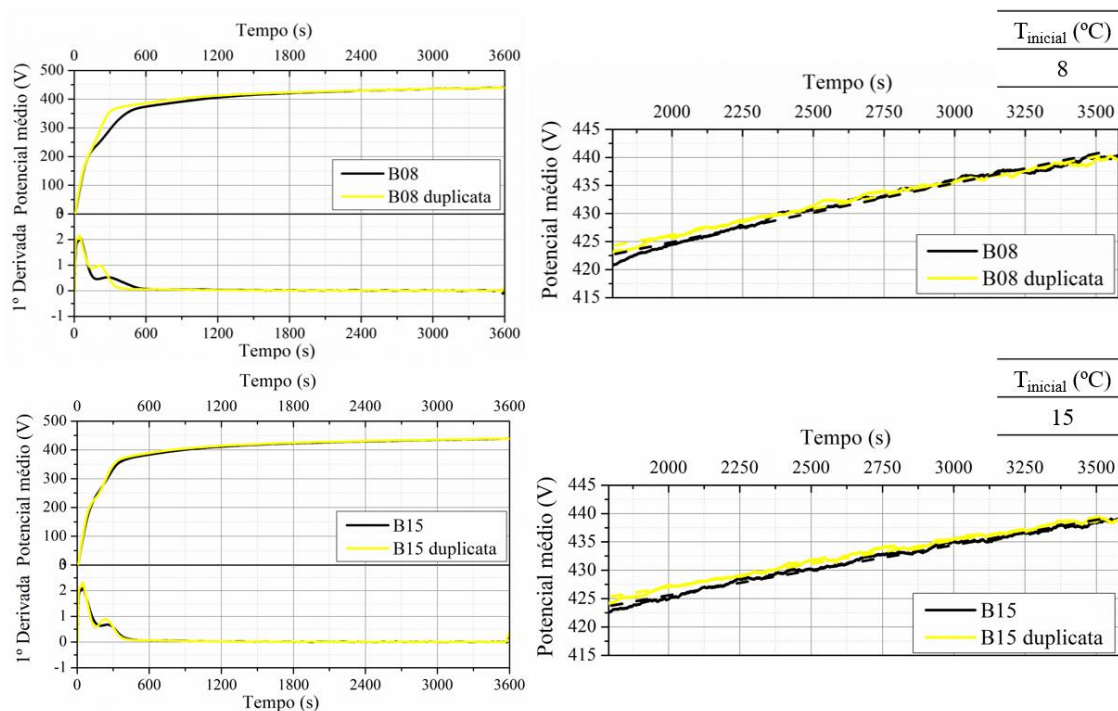


Fonte: Elaborada pela autora.

A ruptura dielétrica ocorreu, para as amostras B08 e B15 quando foi atingido o potencial próximo de 350 V, e a partir deste momento, de cerca de 400 a 500 segundos de síntese foi possível observar a presença de descargas. Para o cálculo de respostas como mediana de tensão e inclinação da tensão, a oscilação da tensão pode causar desvio do valor e influenciar os resultados eletroquímicos obtidos, portanto foram realizados tratamentos matemáticos prévios em busca da minimização do desvio das respostas obtidas. Para a quantificação da mediana de tensão (V) e da inclinação do potencial médio das curvas foi utilizada a ferramenta de Smoothing Average, obtendo a curva de potencial médio. A partir da curva de potencial médio foi realizada a primeira derivada e observando o intervalo de tempo onde a primeira derivada é zero (região X), foram obtidos os valores de mediana de tensão (V) dentro deste intervalo de tempo e inclinação do potencial médio, como podem ser observados na Figura 13. A mediana de tensão indica a mediana durante a oscilação da tensão, ou seja, o potencial mediano de síntese da amostra. Já a inclinação da reta de potencial médio é uma resposta do aumento do potencial durante a oscilação da tensão, enquanto há presença de descargas de plasma e ocorre a formação e dissolução do filme sendo formado [35,37].

Figura 13 - Cronopotenciogramas tratados por smoothing e derivação para as amostras

anodizadas sem a presença de OAN no eletrólito.



Fonte: Elaborada pela autora.

O estudo eletroquímico dos cronopotenciogramas não é vasto na literatura, e diversos artigos omitem dados de tensão ou corrente em função do tempo para a síntese por PEO. Para a investigação de respostas eletroquímicas e efeitos eletroquímicos para a variação dos parâmetros de síntese, foi realizado um tratamento dos dados de tensão em função do tempo, obtido a partir da captação de dados durante a anodização. Foram calculadas a mediana de tensão e a inclinação de potencial médio para caracterização das condições eletroquímicas durante a síntese das amostras. Com a variação dos parâmetros de concentração e temperatura inicial da solução eletrolítica, podem ocorrer efeitos das variáveis na resposta eletroquímica de tensão em função do tempo para a anodização pelo modo galvanostático. Com o intuito de explorar o efeito das variáveis e minimizar o erro associado a oscilação da tensão, característico da anodização por PEO, foi utilizada a ferramenta Smoothing Average e obtida a curva de potencial médio (V) em função do tempo. A partir da primeira derivada da curva de potencial médio (V) foi observada a região X (1800 a 3550 s no eixo x). Dentro do intervalo da Região X, foi realizada o cálculo de mediana para a curva de potencial médio, obtendo-se a Mediana de tensão, e dentro da mesma região foi realizado o fitting linear e obtido a inclinação do potencial médio dentro da Região X. Os valores de mediana de tensão e inclinação do potencial médio estão relacionados na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6 - Valores calculados de Mediana de tensão (V) e Inclinação do potencial médio (V/s)

para os cronopotenciogramas das amostras anodizadas sem a presença de OAN no eletrólito.

Amostras	Mediana de Tensão (V)	Inclinação do Potencial Médio (V/s)
B08	433,0±0,4 ^a	0,0097±0,0005 ^a
B15	432,6±0,6 ^a	0,0086±0,0005 ^a

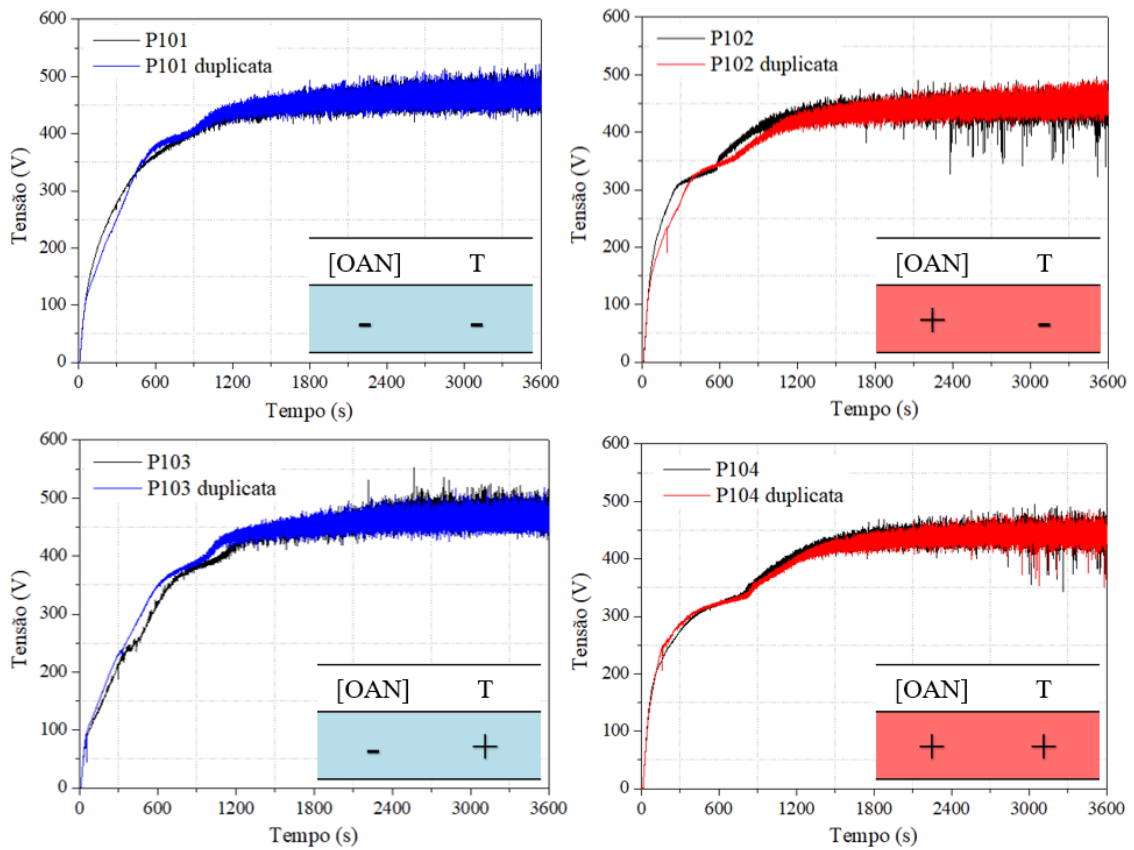
Fonte: Elaborada pela autora.

*Letras iguais indicam números estatisticamente iguais.

É possível observar que nenhum dos resultados apresentou variação em relação ao desvio padrão para o aumento da temperatura entre as anodizações, portanto não houve efeito notável a variação da temperatura para a resposta calculada entre as amostras B08 e B15. A partir da ferramenta ANOVA com a comparação de Tukey também é possível observar que os valores encontrados são estatisticamente iguais, representados pelas letras iguais.

Os cronopotenciogramas também foram obtidos de forma similar para as amostras anodizadas por PEO com a presença de OAN no eletrólito. Os cronopotenciogramas para o Planejamento 1 podem ser observados na Figura 14. Nota-se um comportamento menos linear para a primeira fase da anodização, quando comparado as amostras preparadas sem a presença do oxalato amoniacal de nióbio, um possível efeito resultante da introdução do sal ao eletrólito. A oscilação da tensão também é maior quando comparada as amostras B08 e B15. A oscilação da tensão teve início para as amostras P101 e P103, anodizadas sob menor concentração de OAN, quando atingida a tensão de aproximadamente 350 V, enquanto as amostras P102 e P104, anodizadas sob maior condição de concentração de OAN, demonstraram início de oscilação da tensão próxima a 300V e início de descargas de plasma em aproximadamente 400 a 500 segundos.

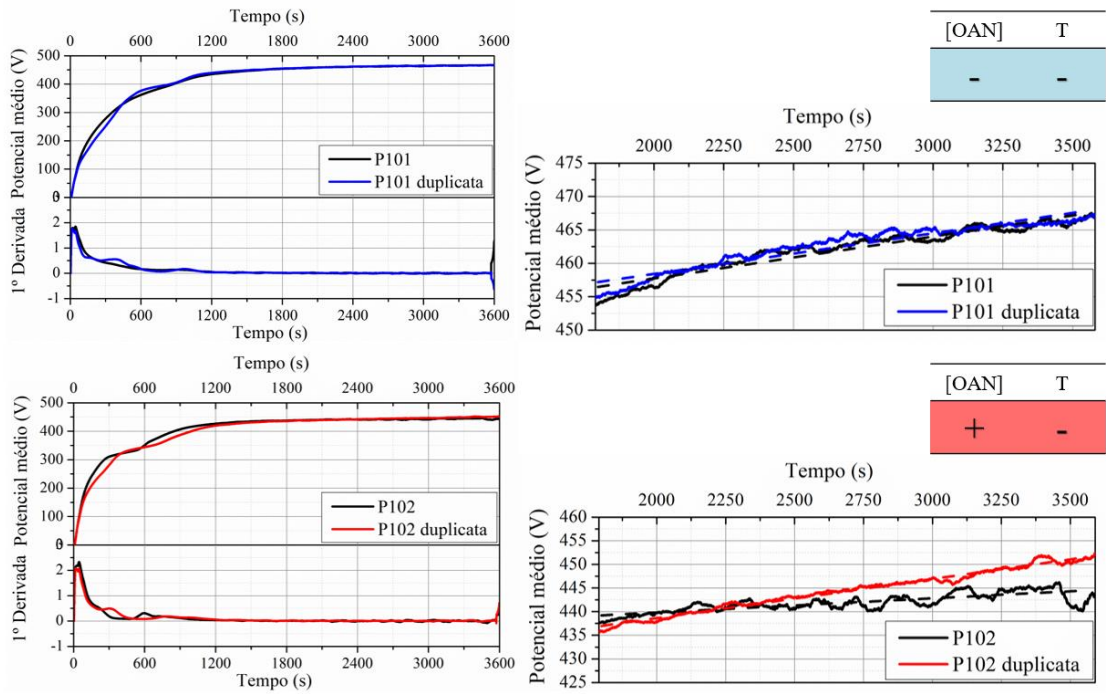
Figura 14 - Cronopotenciogramas das amostras anodizadas com presença de OAN no eletrólito.



Fonte: Elaborada pela autora.

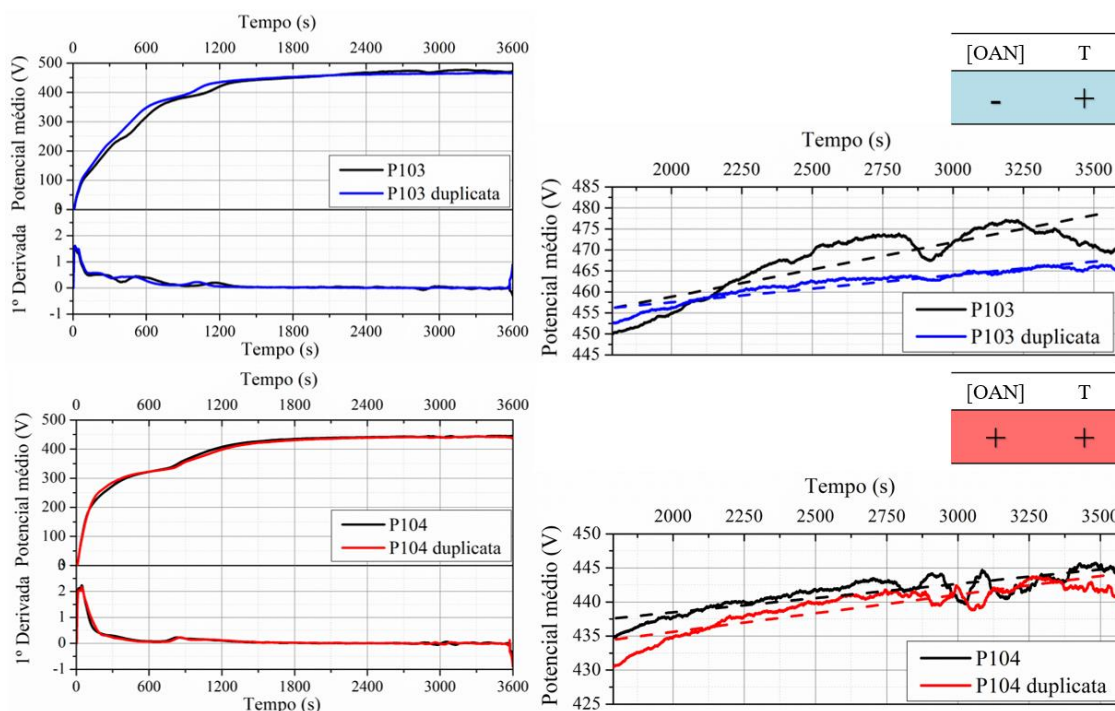
De forma análoga ao anterior, foi realizado o cálculo do potencial médio e primeira derivada para as 4 amostras do Planejamento 1, como pode ser observado nas Figuras 15 e 16. Nota-se um desvio do comportamento linear observado anteriormente para o potencial médio dentro do intervalo de tempo onde a primeira derivada é igual a zero.

Figura 15 - Cronopotenciogramas tratados por smoothing e derivação para as amostras anodizadas com a presença de OAN no eletrólito, experimentos 1 e 2.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 16 - Cronopotenciogramas tratados por smoothing e derivação para as amostras anodizadas com a presença de OAN no eletrólito, experimentos 3 e 4.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados de mediana de tensão e inclinação do potencial médio foram calculados para o Planejamento 1 de forma similar, e os valores estimados assim como o efeito das variáveis sobre estas respostas estão relacionados na Tabela 7 abaixo. Nota-se que a mediana de tensão é maior para as amostras com menor concentração de OAN no eletrólito, P101 e P103, quando comparada as amostras anodizadas sob condição de maior concentração de OAN no eletrólito, P102 e P104. Uma possível explicação para essa queda na mediana do potencial durante a síntese em função do aumento da concentração do mesmo eletrólito é que, de acordo com a literatura [8,96-98], a tensão de ruptura dielétrica pode diminuir com o aumento da concentração para um mesmo eletrólito. A queda da tensão de ruptura dielétrica do filme óxido estaria relacionada com o aumento da condutividade do eletrólito, e uma queda da resistividade do eletrólito, que são grandezas inversamente proporcionais. De acordo com Venkateswarlu *et al.* [96] o aumento da condutividade do eletrólito e das espécies iônicas presentes no mesmo resultaria em um aumento na taxa de incorporações de íons provenientes do eletrólito por parte do óxido formado. Pela teoria de ruptura dielétrica de Ikonopisov, as espécies iônicas provenientes do eletrólito resultariam na injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor [40]. Um aumento no volume de espécies iônicas presentes na interface eletrólito/eletrodo de trabalho poderia ter como consequência um aumento da densidade de

injeção de elétrons na banda de condução do semiconductor, ocorrendo o alcance de níveis críticos de densidade de elétrons sob condições de tensão inferiores, ou seja, a ruptura dielétrica que ocorre após o alcance do nível crítico ocorreria sob condições inferiores de tensão [98]. A ocorrência da ruptura dielétrica em tensões inferiores para as amostras P102 e P104, junto as baixas inclinações de potencial médio estimadas para todas as amostras, resultaria em medianas de potencial mais baixas para as amostras P102 e P104. Com o valor baixo de inclinação do potencial médio, o crescimento o potencial durante a oscilação da tensão seria baixo e a tensão de ruptura dielétrica mais baixa resultaria em uma tensão mediana mais baixa que é mantida durante a maior parte do processo de síntese.

Tabela 7 - Valores calculados de mediana de tensão (V) e Inclinação do potencial médio (V/s) para os cronopotenciogramas das amostras anodizadas com a presença de OAN no eletrólito e efeito das variáveis.

Amostras	Mediana de Tensão (V)	Inclinação do Potencial Médio (V/s)
P101	454,4±1,9 ^a	0,0062±0,0030 ^a
P102	436,7±1,9 ^b	0,0057±0,0030 ^a
P103	451,4±1,9 ^a	0,0098±0,0030 ^a
P104	432,8±1,9 ^b	0,0049±0,0030 ^a

Efeito das variáveis	Mediana de Tensão (V)	Inclinação do Potencial Médio (V/s)
Concentração do eletrólito (A)	-18,2±1,1	-0,0027±0,0017
Temperatura do eletrólito (B)	-3,4±1,1	0,0014±0,0017
A x B	-0,4±1,1	-0,0022±0,0017

Fonte: Elaborada pela autora.

*Letras iguais indicam números estatisticamente iguais, e letras diferentes indicam números estatisticamente diferentes.

Para a resposta de mediana de tensão foi notada uma queda do valor com o aumento da concentração de OAN na solução eletrolítica e com o aumento da temperatura do eletrólito. Enquanto para a inclinação da reta de potencial médio notou-se uma queda da inclinação com o aumento da concentração e com a interação de ambas as variáveis. Já para o uso da ferramenta

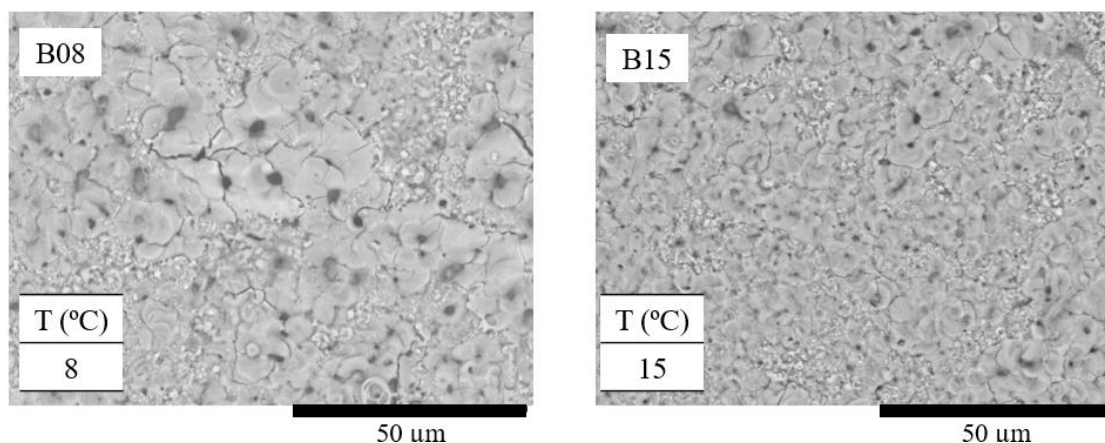
estatística ANOVA podemos observar para o resultado de mediana da tensão que as amostras anodizadas sob menores condições de concentração, as amostras P101 e P103 são significativamente iguais. O mesmo ocorre para a mediana da tensão das amostras P102 e P104, que de acordo com o estudo estatístico são significativamente iguais. Porém, é possível observar diferença significativa entre os resultados de mediana de tensão das amostras anodizadas sob menor concentração quando comparado aos valores de mediana de tensão das amostras sob maior condição de tensão, indicando um efeito da variável concentração. Já para a inclinação no potencial médio não foi possível observar diferença significativa entre os valores utilizando a ferramenta ANOVA.

É importante ressaltar as limitações da investigação dos cronopotenciogramas. Durante o processo de anodização foram registrados o tempo e a diferença de potencial entre o cátodo (contra eletrodos de platina) e o anodo (eletrodo de trabalho de alumínio). Nesta investigação, foi considerado zero o valor de variação de potencial do cátodo de platina, material inerte. Realizada essa consideração, a diferença de potencial entre o anodo e o catodo foi considerada apenas como variação de tensão no anodo, sendo o catodo inerte. Entretanto, o estudo de respostas e efeitos eletroquímicos, apesar de não vastamente estudado na literatura, pode ter influência nas características e propriedades dos filmes anódicos, pois a tensão ao qual o substrato foi submetido e por quanto tempo foi submetido irá alterar a formação do filme.

5.2 Análise das Micrografias

Utilizando a ferramenta do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), foi possível obter as micrografias para o estudo da morfologia da superfície dos filmes óxidos anódicos obtidos por PEO. As micrografias, com aumento de 1500x, foram obtidas para as amostras B08, B15 e do Planejamento 1, assim como suas duplicadas. Em cada amostra e duplicata foram obtidas micrografias em 3 locais distintos na amostra para a representação da morfologia por toda a amostra. As micrografias das amostras obtidas sem adição de OAN ao eletrólito podem ser observadas na Figura 17.

Figura 17 - Micrografias das amostras anodizadas sem a presença de OAN no eletrólito.



Fonte: Elaborada pela autora.

A morfologia das amostras B08 e B15 apresenta a presença de poros e rachaduras, característicos da anodização por PEO [35,62,63]. A morfologia porosa não organizada e a presença de rachaduras são resultantes das descargas de plasma na superfície do óxido anódico, em particular descargas mais fortes e duradoras como os arcos, que podem causar ruptura mecânica no filme óxido em forma de poros maiores ou fissuras [26,34,75,99]. A partir das micrografias obtidas em 3 pontos de cada amostra e duplicata, com o uso da ferramenta ImageJ foram estimados os valores de densidade de poros a partir da Equação 8 abaixo e área total de poros na micrografia.

$$densidade_{poros} = \frac{número\ de\ poros}{área} \quad (8)$$

Os valores estimados estão relacionados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores estimados de densidade de poros e área total de poros para as amostras anodizadas sem a presença de OAN no eletrólito.

Amostras	Densidade de poros (n° poros/ μm^2)	Área total de poros (μm^2)
B08	0,14±0,02 ^a	99±11 ^a
B15	0,12±0,01 ^a	64±10 ^a

Fonte: Elaborada pela autora.

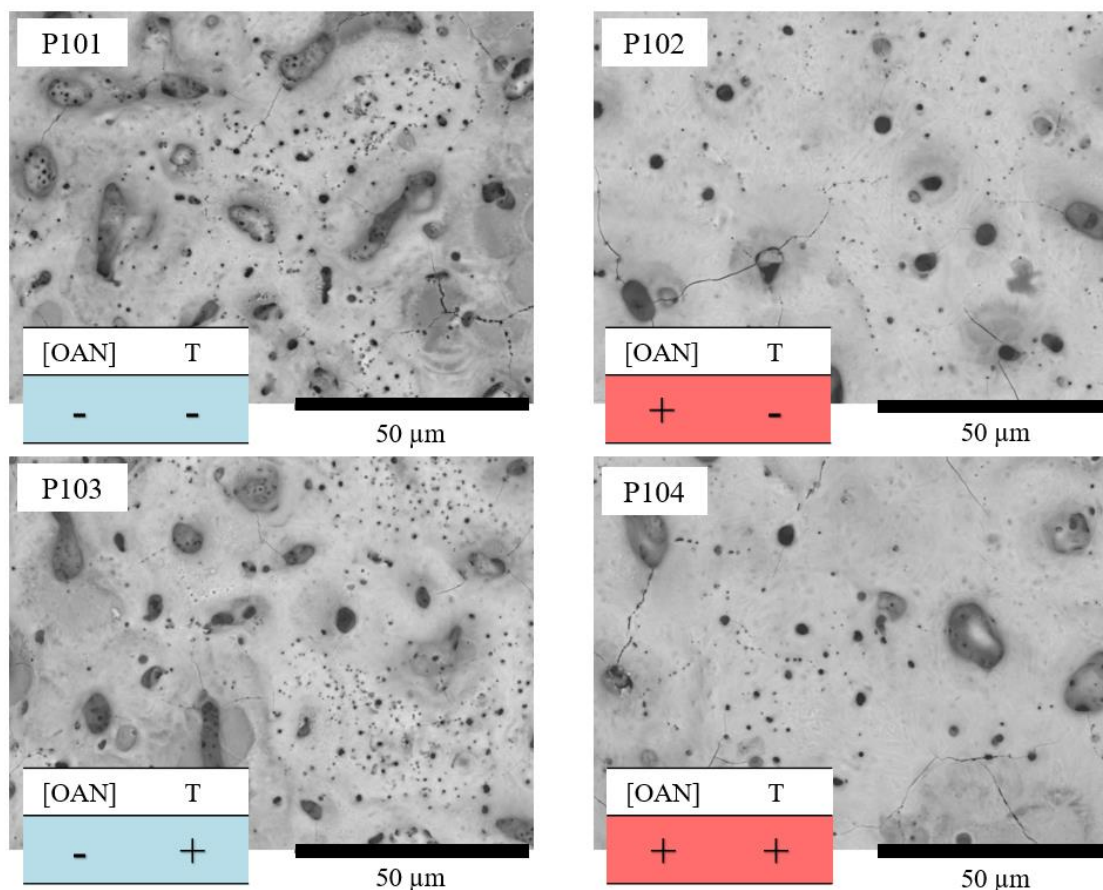
*Letras iguais indicam números estatisticamente iguais.

Para as amostras anodizadas sem a presença de nióbio no eletrólito não foi possível observar variação na densidade de poros e na área total de poros observados na micrografia. A partir de ANOVA e comparação de Tukey também não possível observar efeito da variação da

temperatura nos valores de densidade de poros e área total de poros para estas amostras.

A mesma investigação da morfologia foi realizada para as amostras do Planejamento 1. As micrografias das amostras do Planejamento 1 podem ser observadas na Figura 18.

Figura 18 - Micrografias das amostras anodizadas com a presença de OAN no eletrólito.



Fonte: Elaborada pela autora.

A partir das micrografias é possível observar a presença de poros, poros dentro de poros e rachaduras na superfície do óxido anódico quando obtido na presença de OAN. Também é possível observar a maior porosidade das amostras sintetizadas sob condição de menor concentração de OAN. Uma possível explicação para a variação da morfologia pode estar associada as diferenças de tensão durante a síntese e concentração do eletrólito. Como discutido na seção anterior, as amostras P102 e P104 demonstraram mediana de potencial médio menores, portanto foram anodizadas pelo processo de PEO sob condições de tensão menores quando comparadas as amostras P101 e P103, o que pode influenciar a morfologia da superfície dos óxidos anódicos, já que as condições de tensão são variáveis que influenciam a morfologia na síntese por PEO [11,12]. Apesar do método galvanostático ser realizado a partir de densidade de corrente constante, o aumento da concentração do eletrólito resultou em potenciais mais baixos

para as amostras P102 e P104, resultando em uma alteração da tensão mediana a partir da alteração da concentração do eletrólito. Outra possibilidade investigada na literatura é a influência da concentração do eletrólito na morfologia do óxido anódico [100-102], que apresentou diminuição na presença de poros em sua superfície quando a concentração de OAN no eletrólito foi dobrada.

Os resultados de densidade de poros e área total de poros também foram obtidos para o Planejamento 1 e podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores estimados de densidade de poros e área total de poros para as amostras anodizadas com a presença de OAN no eletrólito e efeito das variáveis.

Amostras	Densidade de poros (n° poros/ μm^2)	Área total de poros (μm^2)
P101	0,070±0,004 ^a	212±20 ^a
P102	0,027±0,004 ^b	87±20 ^b
P103	0,080±0,004 ^a	146±20 ^{a,b}
P104	0,023±0,004 ^b	71±20 ^b
Efeito das variáveis	Densidade de poros (n° poros/ μm^2)	Área total de poros (μm^2)
Concentração do eletrólito (A)	-0,050±0,002	-100±12
Temperatura do eletrólito (B)	0,003±0,002	-41±12
A x B	-0,007±0,002	25±12

Fonte: Elaborada pela autora.

*Letras iguais indicam números estatisticamente iguais, e letras diferentes indicam números estatisticamente diferentes.

No caso do estudo da morfologia foi possível notar efeito para ambas as variáveis e para a interação das variáveis. No caso da densidade de poros, houve queda da densidade de poros com o aumento da concentração de OAN no eletrólito e para a interação de ambas as variáveis, enquanto notou-se um aumento da densidade de poros com o aumento da temperatura. Já para a área total de poros, foi observada a queda da área total de poros para o aumento da concentração de OAN e temperatura do eletrólito, enquanto notou-se um aumento da área total de poros com a interação das variáveis. Também é possível observar que a variação da

concentração obteve efeitos mais significativos em relação ao erro quando comparados com a temperatura do eletrólito e a interação das variáveis. Isso indica a influência da concentração de OAN no eletrólito sob a morfologia dos óxidos anódicos obtidos. O estudo estatístico por ANOVA e comparação de Tukey também foi realizado para o planejamento, e para a densidade de poros indicou semelhança estatística entre as amostras anodizadas sob mesmas condições de concentração e diferença significativa para as amostras anodizadas sob condições opostas de concentração de OAN no eletrólito, indicando também o efeito da concentração de OAN sob a morfologia dos filmes. Já para a área total de poros, a comparação de Tukey indicou semelhança entre as amostras P101 e P103, e semelhança entre as amostras P102, P103 e P104, podendo indicar um efeito tanto da concentração quanto da temperatura. As amostras com maior concentração (P102 e P104) demonstraram diferença significativa da amostra com menor concentração e menor temperatura de síntese (P101), porém, semelhança estatística da amostra sintetizada com maior temperatura e menor concentração (P103) com todas as outras amostras em relação a área total de poros.

5.3 Análise da Composição

Com o uso da ferramenta de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foi possível obter a composição da superfície dos óxidos anódicos sintetizados em percentagem atômica. As análises foram realizadas em duplicatas, e 3 pontos de cada amostra e duplicatas foram analisados. As amostras foram analisadas pela técnica semi-quantitativa de EDS e foram investigadas as composições dos filmes em relação aos átomos de interesse: nióbio, oxigênio, alumínio, carbono e nitrogênio. Na Tabela 10 abaixo podemos observar os valores de percentagem atômica para os elementos de interesse, para a análise das amostras anodizadas sem OAN no eletrólito.

Tabela 10 - Composição da superfície do filme anodizado sem a presença de OAN no eletrólito.

Amostras	%Nb (at %)	%O (at %)	%Al (at %)	%C (at %)	%N (at %)
B08	0,0±0,0	59,8±0,2	33,9±0,1	5,7±0,3	0,6±0,2
B15	0,0±0,0	58,3±2,6	32,6±2,0	8,2±4,5	0,8±0,1

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se a ausência de nióbio devido a omissão da adição de OAN ao eletrólito para a síntese das amostras B08 e B15, assim como altos teores de oxigênio e alumínio, provenientes da oxidação do substrato de alumínio, formando Al_2O_3 . Nota-se também carbono e nitrogênio, provenientes do eletrólito. Não é possível observar variação significativa, em relação ao erro, do aumento da temperatura sob a composição para as amostras estudadas. Como esperado, a composição do filme é dependente do substrato utilizado, que no caso deste estudo é apenas o alumínio, e da composição e concentração da solução eletrolítica.

As amostras do Planejamento 1 foram analisadas de forma análoga, e os valores de percentagem atômica dos elementos de interesse, assim como o efeito das variáveis sob estas respostas estão relacionadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Composição da superfície do filme anodizado com a presença de OAN no eletrólito e efeito das variáveis.

Amostras	%Nb (at %)	%O (at %)	%Al (at %)	%C (at %)	%N (at %)
P101	12,2±2,0	57,9±0,7	16,8±3,2	10,1±1,1	3,0±0,2
P102	14,8±2,0	57,9±0,7	15,4±3,2	9,3±1,1	2,7±0,2
P103	12,0±2,0	58,7±0,7	18,2±3,2	8,8±1,1	2,3±0,2
P104	17,1±2,0	58,7±0,7	11,3±3,2	9,4±1,1	3,4±0,2
Efeito das variáveis	%Nb (at %)	%O (at %)	%Al (at %)	%C (at %)	%N (at %)
Concentração do eletrólito (A)	3,9±1,2	0,0±0,4	-4,1±1,8	-0,1±0,7	0,3±0,1
Temperatura do eletrólito (B)	1,1±1,2	0,8±0,4	-1,3±1,8	-0,6±0,7	0,0±0,1
A x B	1,2±1,2	0,0±0,4	-2,8±1,8	0,8±0,7	0,7±0,1

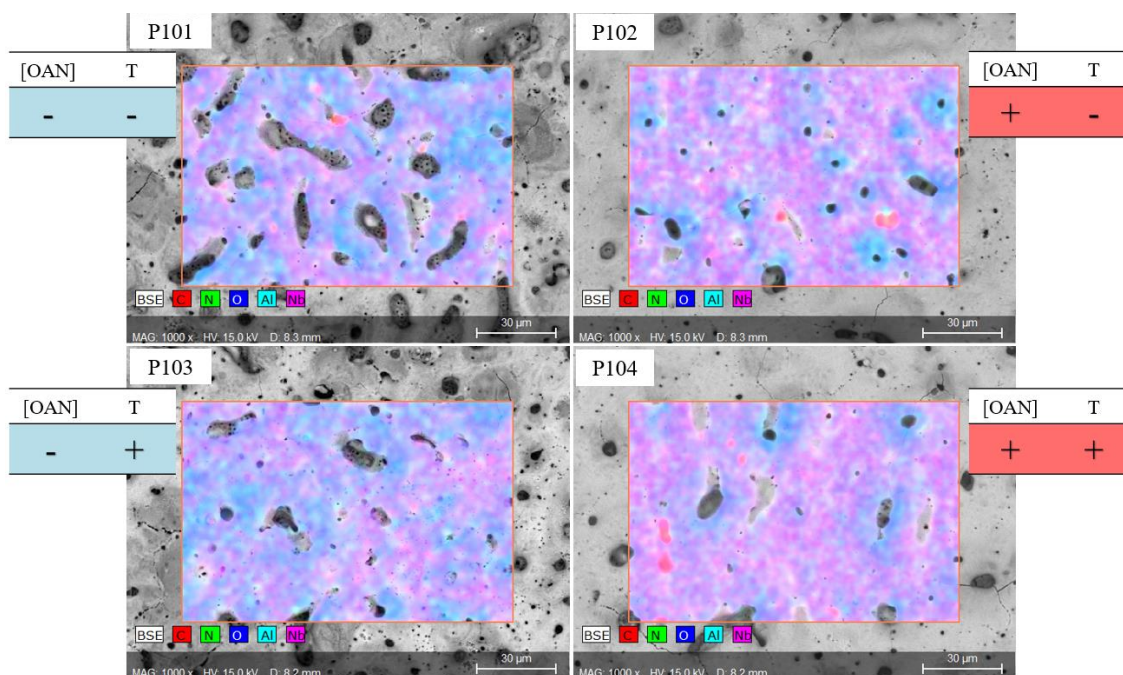
Fonte: Elaborada pela autora.

Em relação a variação da concentração do OAN, foram obtidas respostas para o %at. De Nb e N, que aumentaram com o aumento da concentração do eletrólito, enquanto houve uma queda do %at. de Al com o aumento da concentração de OAN no eletrólito. Já para a variação da temperatura, houve um aumento da %at. de O com o aumento da temperatura, e este foi o único efeito significativo para a variação da temperatura. Por fim a interação de ambas as variáveis demonstrou efeitos sob o %at. de Al, resultando em uma queda, e do C e N,

resultando em aumentos dos %at. A amostra que demonstrou maior incorporação de nióbio na superfície do óxido anódico foi a amostra P104, sintetizada sob condições de maior concentração e maior temperatura do eletrólito.

Ainda pela técnica de EDS, foi realizado o mapeamento para observar a distribuição dos átomos na superfície o óxido anódico. A partir da Figura 19 podemos observar as micrografias de mapeamento por cor, notando-se um aumento na presença da cor magenta, representando Nb, nas amostras P102 e P104 que foram sintetizadas sob condição de concentração maior de OAN no eletrólito. Outra observação a partir do mapeamento da superfície das amostras é a presença localizada de Al (representado pela cor azul anil) ao redor dos poros, na estrutura “vulcão” característica.

Figura 19 - Mapeamento das amostras do Planejamento 1 por EDS para os átomos de interesse.



Fonte: Elaborada pela autora.

5.4 Análise da Reflectância

Utilizando um espectrofotômetro para a análise de reflectância difusa dos filmes óxidos anódicos. Para isso foi utilizado um espectrofotômetro Shimadizu UV-3600, no modo reflectância dispersiva com acessório externo de esfera integradora. As amostras (B08, B15 e Planejamento 1) foram analisadas em duplicata, em um intervalo de 200 a 700 nm de comprimento de onda. A partir do espectro de reflectância difusa obtido foram aplicação as equação de Kubelka-Munk (KM) [103] e Tauc [104] para a obtenção do gráfico de Tauc para a

estimação do valor de band gap direto do óxido, a partir das Equações 9, 10 e 11 abaixo.

$$R_{KM} (a. u.) = \frac{(100 - R_{dif} (\%))^2}{2 \times R_{dif} (\%)} = \frac{k}{s}, \quad (9)$$

onde R_{KM} é a reflectância de Kubelka-Munk, R_{dif} é a reflectância difusa obtida a partir dos espectros de reflectância, k é o coeficiente de absorvidade e s é o coeficiente de espalhamento.

$$(ahv)^{\frac{1}{n}} = \beta(hv - E_g), \quad (10)$$

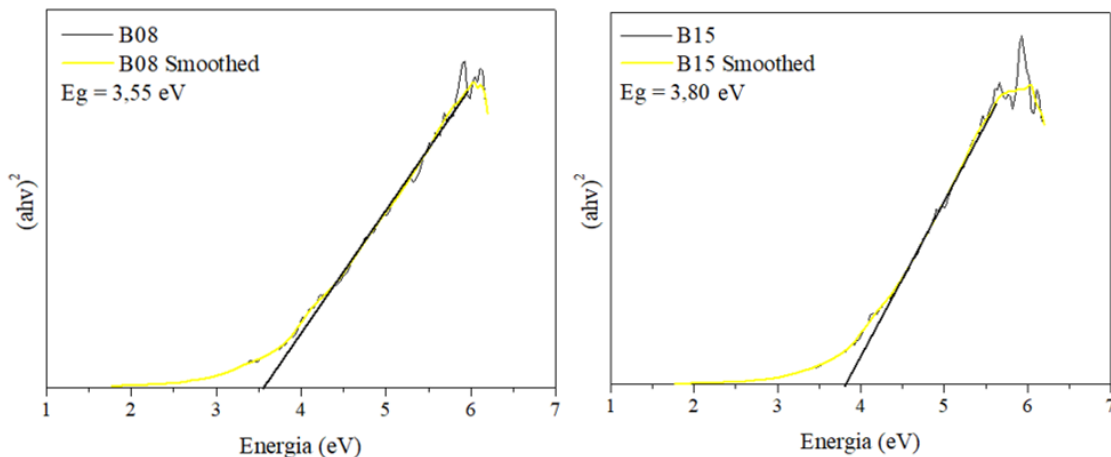
onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia, n é 0,5 para banda proibida direta, β é o parâmetro de band tailing e E_g seria a energia de banda proibida.

$$(R_{KM}h\nu)^{\frac{1}{n}} = \beta(h\nu - E_g), \quad (11)$$

onde α de coeficiente de absorção é substituído por R_{KM} que é a reflectância de Kubelka Munk, $h\nu$ é a energia, n é 0,5 para banda proibida direta, β é o parâmetro de band tailing e E_g seria a energia de banda proibida.

É importante ressaltar que a aplicação das equações de KM e Tauc desconsideram o coeficiente de espalhamento, podendo não representar os valores de energia de banda proibida reais dos semicondutores. Na Figura 20 podemos observar o comportamento linear do gráfico de Tauc, indicando no eixo x o valor estimado de energia de banda proibida (E_g , em eV).

Figura 20 - Gráfico de Tauc para a estimativa do valor de band gap para as amostras anodizadas sem a presença de OAN no eletrólito.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os espectros e tratamentos por KM e Tauc foram replicados para as duplicatas das amostras e foi estimado o valor da energia de banda proibida para as amostras B08 e B15, observados na Tabela 12, e não foi observada variação significativa do valor de band gap com

o aumento da temperatura do eletrólito durante a síntese por PEO.

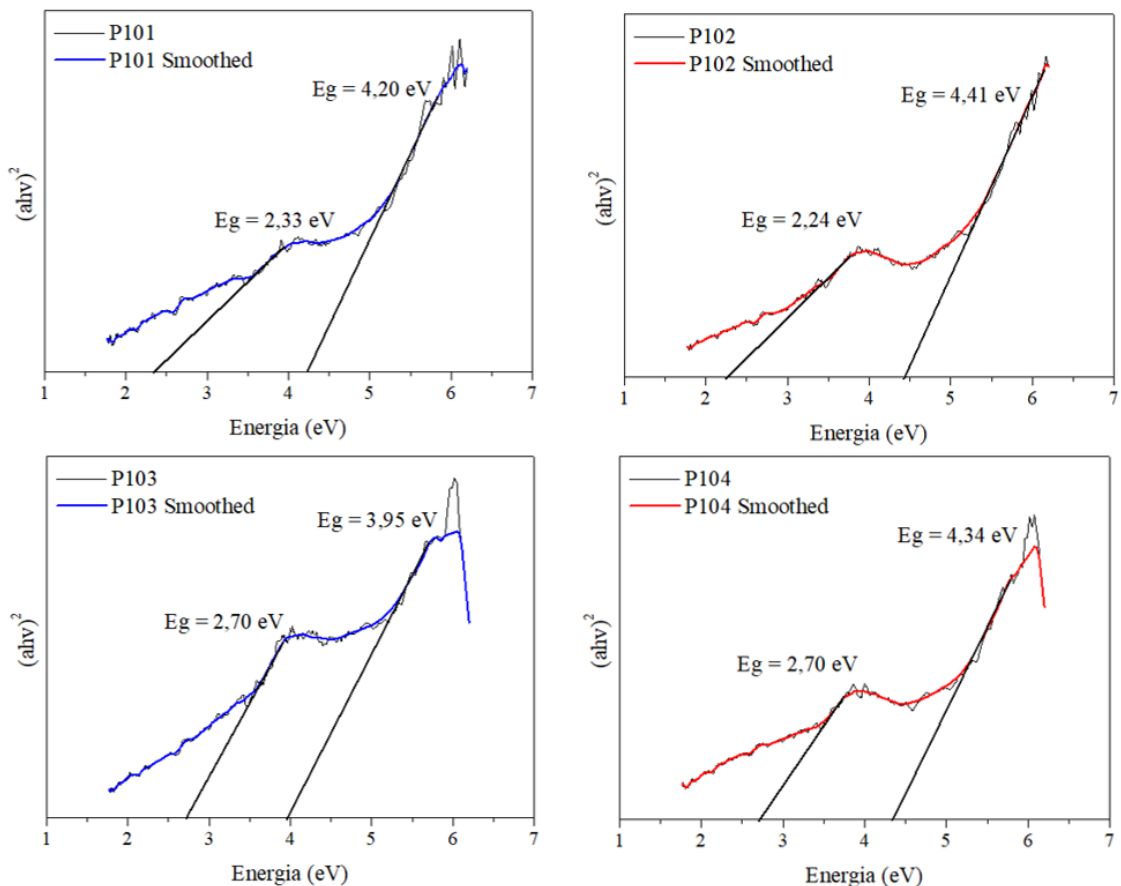
Tabela 12 - Estimativa dos valores de band gap para as amostras anodizadas sem a presença de OAN no eletrólito.

Amostras	Band Gap (eV)
B08	3,58±0,04
B15	3,77±0,05

Fonte: Elaborada pela autora.

As mesmas análises e tratamentos foram aplicados para as amostras do Planejamento 1, porém o comportamento do gráfico de Tauc observada foi diferente. Nota-se a presença de dois momentos de comportamento linear, que indicariam dois valores distintos de energia de banda proibida no eixo x. Os gráficos de Tauc para o Planejamento 1 podem ser observadas na Figura 21.

Figura 21 - Gráfico de Tauc para a estimativa do valor de band gap para as amostras anodizadas com a presença de OAN no eletrólito.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores estimados para as amostras e duplicatas do Planejamento 1 assim como os efeitos das variáveis sobre essas respostas estão relacionados na Tabela 13 abaixo.

Tabela 13 - Estimativa dos valores de band gap para as amostras anodizadas com a presença de OAN no eletrólito e efeito das variáveis.

Amostras	Eg _{min} (eV)	Eg _{max} (eV)
P101	2,34±0,17	4,21±0,16
P102	2,14±0,17	4,29±0,16
P103	2,48±0,17	4,13±0,16
P104	2,70±0,17	4,39±0,16
Efeito das variáveis	Eg _{min} (eV)	Eg _{max} (eV)
Concentração do eletrólito (A)	0,01±0,10	0,17±0,09
Temperatura do eletrólito (B)	0,35±0,10	0,01±0,09
A x B	0,21±0,10	0,09±0,09

Fonte: Elaborada pela autora.

Para os valores menores de energia de band gap foram observados efeitos de aumento da resposta com o aumento da temperatura e com a interação das variáveis. Já para os valores maiores de energia de band gap foi possível observar efeito do aumento da resposta com o aumento da concentração de OAN no eletrólito. É importante evidenciar as limitações dessa investigação, em particular para as amostras anodizadas com presença de OAN no eletrólito. O gráfico de Tauc não leva em consideração outros fatores como o coeficiente de espalhamento e, portanto, pode não ser a técnica para estimativa do valor de energia de banda proibida mais adequado para os óxidos anódicos sintetizados, sendo este o caso na literatura para materiais dopados, modificados e com defeitos. Uma representação matemática mais correta para a estimação da energia de banda proibida para um semicondutor formado por dois componentes seria observado na Equação 12 abaixo.

$$((\alpha_1(h\nu) + \alpha_2(h\nu)) \times h\nu)^{\frac{1}{n}} = \beta(h\nu - E_g), \quad (12)$$

onde α_1 e α_2 são relacionados a cada componente do semicondutor, $h\nu$ é a energia, n é 0,5 para energia de banda proibida direta, β é o parâmetro de band tailing e E_g seria a energia de banda proibida.

Uma das explicações da visível mudança de dois patamares no estudo da energia de

band gap para os filmes obtidos a partir da síntese das amostras do Planejamento 1 é que estes são semicondutores mistos tipo n (pentóxido de nióbio) [105] e p (alumina). O que diferencia semicondutores tipo n e tipo p é a razão entre elétrons e buracos, os semicondutores tipo n tendo mais elétrons do que buracos, e os semicondutores tipo p tendo mais buracos do que elétrons [106]. Semicondutores tipo n-p como os filmes demonstrados neste estudo são estudados na literatura [107,108] e apresentam a vantagem de propriedades fotocatalíticas do semicondutor tipo n utilizando semicondutores tipo p, que podem ser mais baratos como a alumina e em alguns casos pode favorecer o processo de fotocatalise sob luz visível.

Outras análises como fotocorrente podem ser mais favoráveis para estes semicondutores no futuro.

5.5 Testes Fotocatalíticos

Como descrito na seção de Materiais e Métodos, os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando uma caixa reatora com sistema de refrigeração e ventilação, onde a temperatura máxima atingida durante as análises foi $T_{\max} \leq 30^{\circ}\text{C}$. O controle da temperatura da caixa reatora, em particular com as lâmpadas acessas, é importante para evitar evaporação da água presente na solução poluente utilizada. Na tampa da caixa reatora estão localizadas as lâmpadas UV, e a mesma caixa e lâmpadas foram utilizadas para todos os testes realizados neste estudo. Os poluentes testes utilizados foram o azul de metileno (MB) e a rodamina B (RhB) em concentrações de 2,5 mg/L e volumes de 5 mL para cada amostra do óxido anódico. Foram utilizados béqueres individuais de 25 mL para cada amostra e sua duplicata, assim como béqueres contendo apenas a solução do poluente para a comparação do comportamento sem a presença do óxido anódico, assim como as amostras B08 e B15, para comparação entre a degradação do poluente em meio aquoso entre as amostras contendo OAN no eletrólito durante a síntese. De acordo com investigações da literatura [109], a fotodegradação de azul de metileno utilizando um semicondutor como TiO_2 gera produtos como CO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ e NO_3^- . Utilizando semicondutores similares como ZnO [110], para a fotodegradação de rodamina B, os produtos finais descritos na literatura incluem ions como NH_4^+ e NO_3^- .

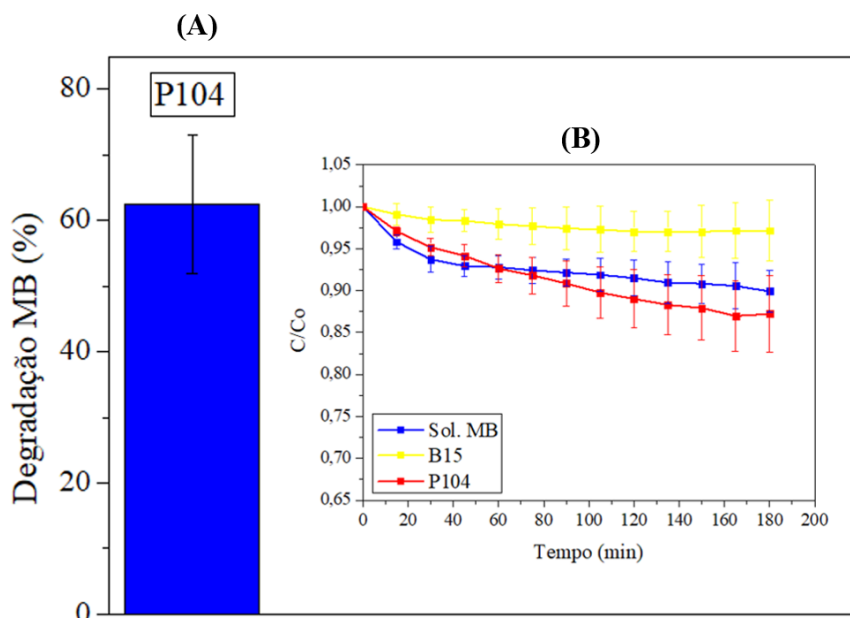
O primeiro teste realizado foi uma investigação inicial para o Planejamento 1, onde a solução de azul de metileno foi utilizada. O primeiro teste foi um teste estático, onde primeiramente foi medida a absorbância pontual ($\lambda = 664 \text{ nm}$) para a solução de azul de metileno utilizada, seguida de 1 hora dentro da caixa reatora para as soluções em contato com os semicondutores. Após uma hora no escuro, não foi observada variação significativa dos

valores de absorvância antes e após, indicando que não ocorreu adsorção do poluente, algo descrito pela literatura em particular para o uso de semicondutores como Nb_2O_5 para a fotodegradação de azul de metileno [111]. Após a medida de absorvância com o espectrofotômetro, foram acesas as lâmpadas UV por 2 horas e neste estudo inicial a amostra P104 se destacou, como é possível observar na Figura 22 A, apresentando uma degradação de cerca de 60%. Apesar da degradação apresentada, não foi possível realizar a reutilização da amostra para a fotodegradação de azul de metileno, mesmo após diversas tentativas de limpeza utilizando água, álcool e acetona. Esse fato levantou o questionamento da adsorção da substância na superfície do catalisador, e para uma duplicata da amostra P104, foi realizado um estudo da adsorção de azul de metileno cinético, dentro da caixa reatora e com as luzes apagadas, por três horas, sob mesmas condições de volume e concentração da solução de azul de metileno. O comportamento cinético da amostra P104, assim como a amostra sem presença de OAN no eletrólito preparada sobre temperatura equivalente, B15, e a solução de azul de metileno sem óxido anódico podem ser observados no gráfico da Figura 22 B, onde não foi possível observar uma variação do comportamento da amostra P104 em relação ao erro, quando comparado com o comportamento da solução de azul de metileno sem adição de semiconductor ao béquer. Dessa forma, a investigação cinética da adsorção não indicou adsorção significativa de azul de metileno durante as três horas de análise. Porém, a impossibilidade de reutilização das amostras sob condições similares, em geral, indica a ocorrência do fenômeno de adsorção [112]. Uma possibilidade para a incapacidade de reutilização dessas amostras seriam fortes interações entre a superfície do filme e o corante azul de metileno, impossibilitando a limpeza e reuso do semiconductor. A fotodegradação em % degradação [113] foi calculado a partir das Equações 13 e 14 abaixo.

$$\text{Degradação (\%)} = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{tempo}}}{C_{\text{inicial}}} \times 100, \text{ onde } C \text{ é a concentração da solução.} \quad (13)$$

$$\frac{Abs_{\text{tempo}}}{Abs_{\text{inicial}}} = \frac{C_{\text{tempo}}}{C_{\text{inicial}}}, \text{ onde Abs é a absorvância (u.a.) e } C \text{ é a concentração.} \quad (14)$$

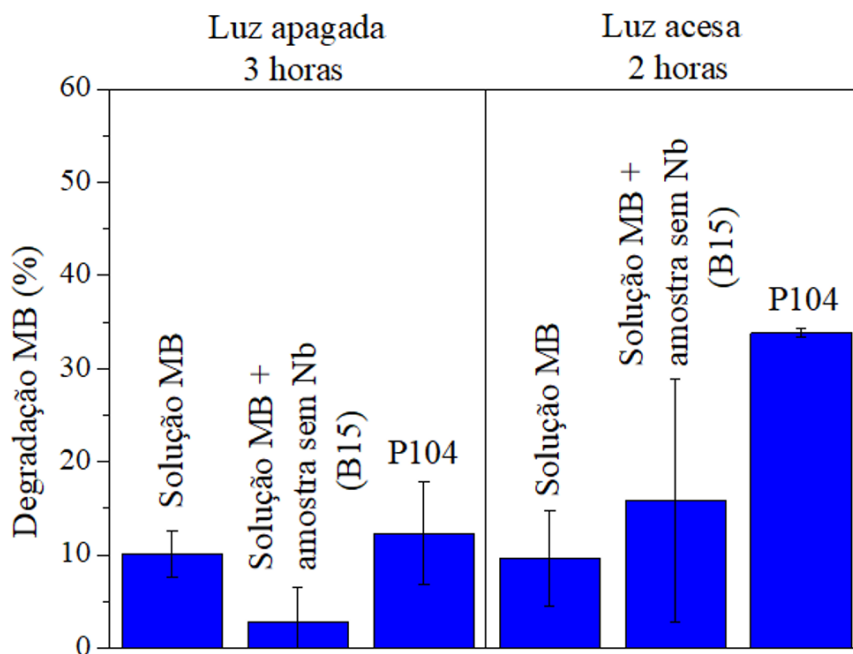
Figura 22 - Teste de fotodegradação estático para a amostra sintetizada sob maiores condições de temperatura e concentração (amostra P104, 2 horas sob radiação UV) e teste cinético de adsorção para uma replicata (3 horas sob radiação UV), utilizando 5 mL de solução de MB à 2,5 mg/L.



Fonte: Elaborada pela autora.

Após o teste cinético de 3 horas com a luz apagada, as mesmas amostras e soluções de azul de metileno sem nenhuma modificação ou limpeza, foram adicionadas novamente a caixa reatora e as luzes foram acesas para um teste estático de fotodegradação de 2 horas. Os testes com a luz apagada e a luz acesa, para as amostras P104, B15 e para a solução de azul de metileno sem semicondutor podem ser observadas nos gráficos da Figura 23. Neste teste foi possível observar uma fotodegradação de aproximadamente 34% para a amostra P104. Nesta análise nota-se que a amostra contendo Nb em sua composição superficial demonstrou atividade fotocatalítica após 2 horas na caixa reatora, e o resultado é significativo e indicativo de uma resposta à presença de Nb, possivelmente na forma de Nb₂O₅.

Figura 23 - Teste de adsorção para a amostra P104 seguido por um teste de fotodegradação da mesma amostra, sem limpeza antes da reutilização, utilizando 5mL de solução de MB à 2,5 mg/L.

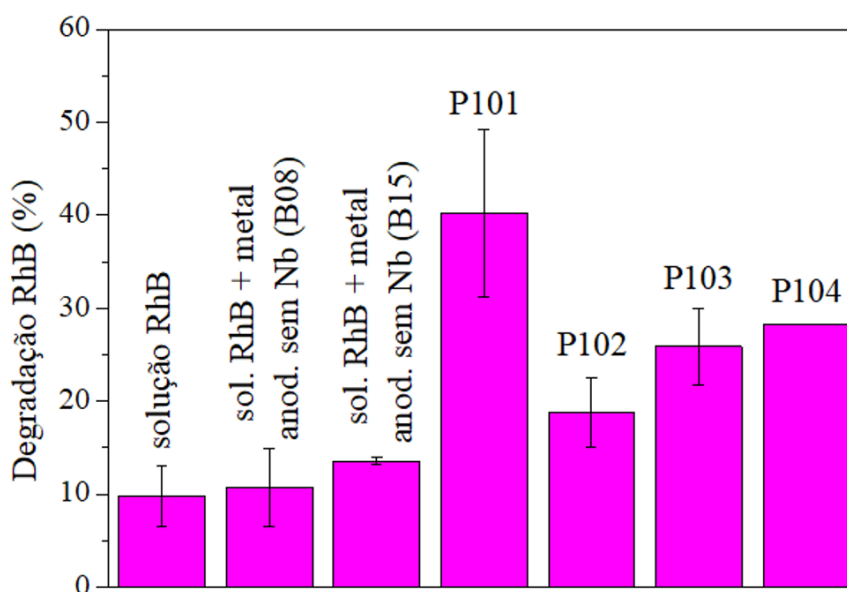


Fonte: Elaborada pela autora.

Apesar de apresentar potencial para a fotodegradação de azul de metileno, o reuso das amostras para fotodegradação não foi possível. Devido a este problema encontrado foram realizados novos testes utilizando a rodamina B (RhB) como substância de controle para a fotodegradação. Sob as mesmas condições de concentração e volume de 2,5 mg/L e 5 mL, um teste estático foi primeiramente realizado na mesma caixa reatora e utilizando o espectrofotômetro de análise pontual ($\lambda = 554 \text{ nm}$) para as soluções de rodamina B utilizadas. Após 30 minutos dentro da caixa reatora com a luz apagada sem variação significativa da absorbância, as luzes foram acesas e foi realizado um teste de 4 horas para a degradação da RhB sem o semicondutor, com amostra sem Nb em sua composição (B08 e B15) e com as amostras do Planejamento 1. Na Figura 24 abaixo podemos observar o comportamento da degradação da substância para cada amostra. Neste teste de fotodegradação foi possível observar um efeito da adição de OAN ao eletrólito para as amostras do Planejamento 1, em particular as amostras P101, P103 e P104. A amostra P101 se destacou na fotodegradação da solução de rodamina B, demonstrando potencial para a fotocatalise sob as condições estudadas. A amostra que apresentou o melhor resultado de fotodegradação (amostra P101) não apresentou a maior %at. de Nb em sua composição, porém foi a amostra com maior área total de poros estimados a partir das micrografias obtidas (1500x de magnificação), fato que deve ter

influenciado neste resultado.

Figura 24 - Teste de fotodegradação de RhB do Planejamento 1 de 4 h sob luz UV.



Fonte: Elaborada pela autora.

Para a investigação do reuso das amostras do Planejamento 1, as amostras foram lavadas em água destilada (12 e 15h de submersão). Foi realizado o estudo cinético sob condições iguais de concentração e volume da rodamina B (2,5 mg/L e 5 mL) e as análises de absorvância foram realizadas de 30 a 30 minutos por um tempo total de análise de quatro horas. As amostras e a solução do corante foram colocadas na caixa reatora e após 30 min não foi observada variação significativa na absorvância ao longo do tempo da análise. Os testes cinéticos realizados para o segundo uso das amostras (ciclo 2) e terceiro uso das amostras (ciclo 3) podem ser observados nas Figuras 25 e 24 como representações estáticas e cinéticas da degradação da rodamina B. Os cálculos para as representações cinéticas foram realizados utilizando as Equações abaixo, de acordo com a Lei de Lambert-Beer [114] e plotando $-\ln(C_{tempo}/C_{inicial})$.

$$\frac{Abs_{inicial}}{C_{inicial}} = \varepsilon \times L, \quad (15)$$

onde Abs é absorvância, C é a concentração, ε é o coeficiente de absorvidade molar e L é o caminho óptico.

$$\frac{Abs_{tempo}}{C_{tempo}} = \varepsilon \times L, \quad (16)$$

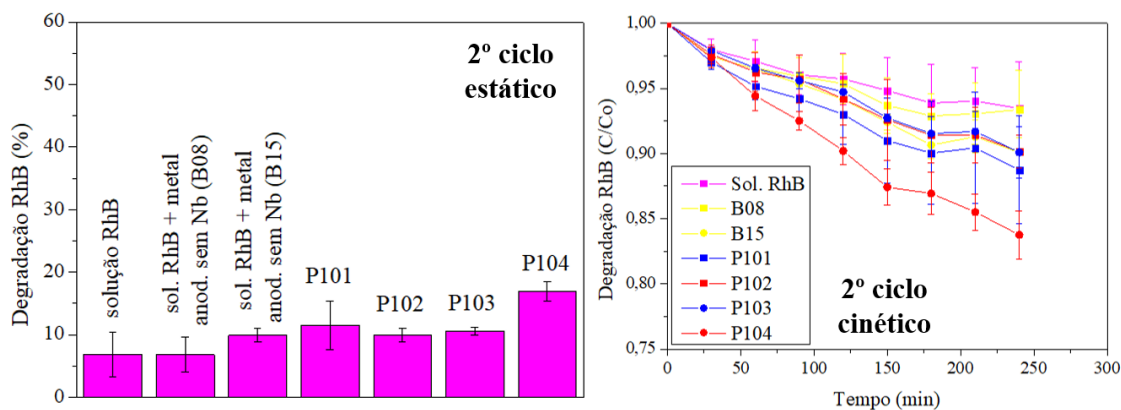
onde Abs é absorvância, C é a concentração, ε é o coeficiente de absorvidade molar e L é o caminho óptico.

Igualando as Equações 15 e 16, temos a Equação 17, resultando na Equação 14, as

razões de absorvância e concentração da Lei de Lambert-Beer.

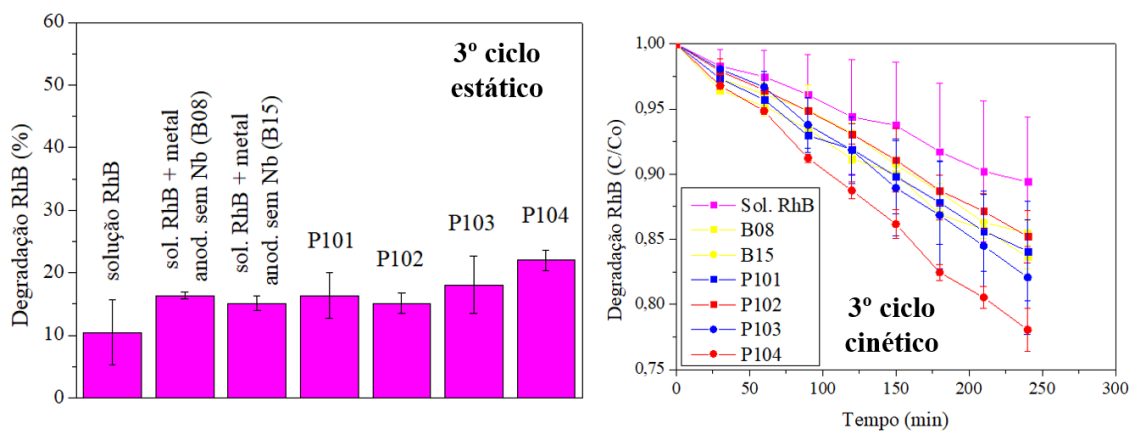
$$\frac{Ab_{tempo}}{C_{tempo}} = \frac{Ab_{inicial}}{C_{inicial}} \quad (17)$$

Figura 25 - Representação estática e cinética para o 2º uso do Planejamento 1 para fotodegradação de RhB.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 26 - Representação estática e cinética para o 3º uso do Planejamento 1 para fotodegradação de RhB.



Fonte: Elaborada pela autora.

Para o segundo e terceiro uso das amostras em representação estática, após lavagem, a degradação da rodamina B foi reduzida para as amostras do Planejamento 1, em particular para a amostra P101 que demonstrou degradação significativa para o primeiro uso. No caso da reutilização das amostras sob as mesmas condições de concentração e volume do corante, a amostra P104 (maior concentração e temperatura durante síntese) se destacou, sendo a única que apresentou resposta significativa quando comparada as amostras obtidas sem a presença de Nb na composição da superfície. Para as representações cinéticas o mesmo resultado foi observado e apenas a amostra P104 demonstrou comportamento de degradação da rodamina B

significativo em relação as amostras anodizadas sem a presença de OAN no eletrólito e a solução de RhB sem presença do semiconductor no béquer. A constante k' (min^{-1}) de pseudo primeira ordem foi calculada a partir do ajuste linear para a amostra P104, e os valores encontrados estão relacionados na Figura 27. Para os ajustes lineares realizados, a concentração do semiconductor foi considerada constante, como pode ser observado nas equações abaixo, para uma reação, onde A é o semiconductor e B a solução de corante (RhB).

$$\text{velocidade da reação} = k[A]^a[B]^b, \quad (18)$$

onde k é a constante de velocidade da reação, $[A]$ é a concentração do semiconductor e $[B]$ é a concentração da solução de RhB.

Sendo $[A]$, a concentração do semiconductor, constante, temos a Equação 19 abaixo.

$$K = k[A], \quad (19)$$

onde k' é a pseudo-constante de primeira ordem, k é a constante de primeira ordem e $[A]$ é a constante concentração do semiconductor.

Substituindo a Equação 19 na Equação 18, temos a Equação 20.

$$\text{velocidade da reação} = k'[B]^a, \quad (20)$$

onde k' é a pseudo-constante de primeira ordem e $[B]$ é a concentração da solução de RhB.

Integrando a Lei de velocidade para reações de primeira ordem, de acordo com a literatura [115], temos:

$$\text{velocidade da reação} = \frac{d[B]}{dt} = -k'[B], \quad (21)$$

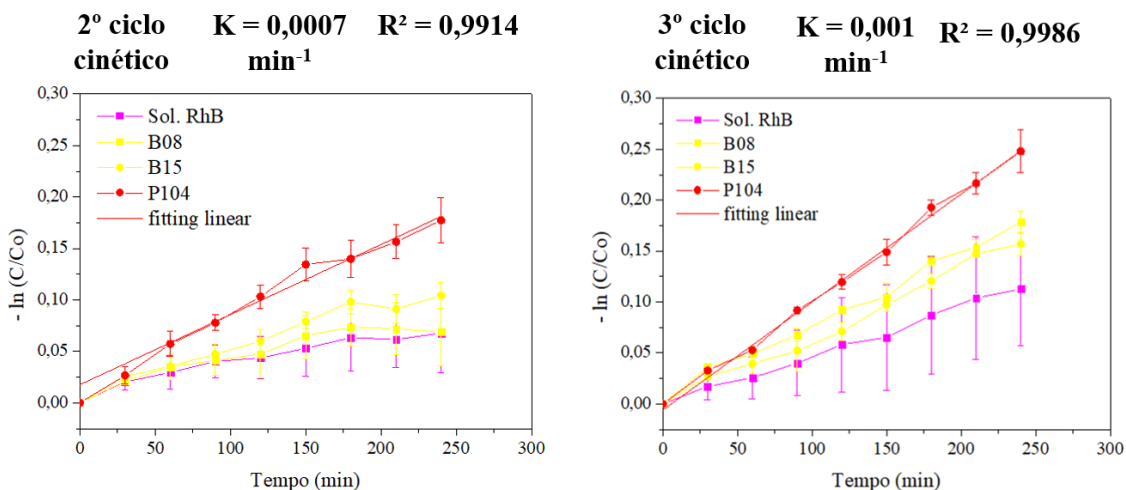
onde k' é a pseudo-constante de primeira ordem e $[B]$ é a concentração da solução de RhB.

$$\begin{aligned} \text{velocidade da reação} &= \frac{d[B]}{dt} = -k'[B] \\ \int_{[B]}^{[B]_0} \frac{d[B]}{[B]} &= -k' \int_0^t dt \\ -\ln\left(\frac{[B]}{[B]_0}\right) &= -k't \end{aligned} \quad (22)$$

Na Figura 27 podemos observar como a cinética da reação é linear para os dados dos ciclos 2 e 3, indicando reação de primeira ordem. Nessa imagem também podemos observar o destaque da degradação da rodamina B pela amostra P104 quando comparada as amostras sem a presença de nióbio no eletrólito (B08 e B15). Esse comportamento, como citado anteriormente, é indicativo do efeito fotocatalítico devido à presença de pentóxido de nióbio na

superfície do filme misto.

Figura 27 - Ciclos 2 e 3 cinéticos da amostra P104, sintetizada sob maiores condições de concentração e temperatura, para a degradação da RhB.



Fonte: Elaborada pela autora.

Como descrito anteriormente, a amostra P104 que apresentou maior potencial para aplicação como fotocatalisador na degradação de RhB em 3 ciclos, demonstrou menor mediana de tensão durante a síntese, menor densidade de poros e maior incorporação de nióbio na superfície do filme anódico. A menor porosidade da amostra P104 pode estar relacionada com a maior incorporação de nióbio, já que estudos indicam que partículas na incorporação por PEO, de acordo com o estudo de Lu *et al.* [79], são aderidas ao filme enquanto nanopartículas podem ser aderidas as paredes de poros. Em relação aos valores estimados de energia de banda proibida, a amostra P104 demonstrou maior valor de energia de band gap tanto para o patamar mínimo quanto para o máximo quando comparado as outras amostras. Para semicondutores comuns, um menor valor de band gap pode ser um dos fatores associados ao favorecimento da fotocatalise, porém, por se tratar de um semicondutor junção tipo n-p, outros fatores podem ser mais significativos na performance fotocatalítica do semicondutor, como as outras propriedades descritas anteriormente: morfologia e composição.

6 CONCLUSÕES

A partir do método de síntese de Oxidação Eletrolítica a Plasma (PEO) foram preparados filmes óxidos anódicos de alumínio, com e sem a presença de nióbio na solução eletrolítica durante a síntese. Para adição de nióbio, foi utilizado o oxalato amoniacal de nióbio fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Utilizando a ferramenta de planejamento fatorial 2², foi realizada a variação dos parâmetros de síntese de

concentração de oxalato amoniacal de nióbio adicionado ao eletrólito e foram estimados efeitos da variação destes parâmetros sob respostas eletroquímicas, morfológicas, de composição da superfície dos filmes e na estimativa da energia de banda proibida.

No estudo eletroquímico dos cronopotenciogramas foi possível notar o efeito de ambas as variáveis sob a mediana da tensão durante oscilação ocorrendo uma queda na resposta com o aumento da concentração e da temperatura. Apenas da concentração para a inclinação do potencial médio em função do tempo, notando-se uma queda da inclinação do potencial médio com o aumento da concentração.

Em relação ao estudo da morfologia das amostras com incorporação de nióbio, nota-se presença de rachaduras e poros característicos da síntese por PEO durante a caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para os valores estimados de densidade de poro, notou-se um efeito de queda da densidade de poros com o aumento da temperatura e um aumento da densidade de poros para o aumento da temperatura do eletrólito. Enquanto para a área total de poros estimada, observou-se um efeito de queda da área total de poros para o aumento de ambas as variáveis investigadas. Utilizando a ferramenta ANOVA para as respostas eletroquímicas e morfológicas, a partir da comparação de Tukey, foi possível observar efeito da concentração do eletrólito nas respostas de mediana de tensão e densidade de poros.

Foi possível realizar a incorporação de nióbio aos filmes anódicos sintetizados com a presença de oxalato amoniacal de nióbio, e todas as amostras apresentaram teores de nióbio na composição da superfície do filme quando analisadas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Para a percentagem atômica de nióbio, apenas o aumento da concentração do eletrólito demonstrou efeito, resultando no aumento da percentagem atômica. Enquanto para o alumínio, o aumento da concentração do eletrólito resultou na queda da percentagem atômica de alumínio. Já para o oxigênio, o aumento da temperatura resultou no aumento do percentual atômico.

Na investigação da energia de band gap a partir da reflectância difusa dos filmes anódicos, notou-se a presença de duas mudanças de patamar nos gráficos de Tauc para as amostras com incorporação de nióbio no eletrólito, e apenas uma mudança de patamar para as amostras anodizadas sem a presença de oxalato amoniacal de nióbio. Nas amostras incorporadas com nióbio, no patamar mais baixo de energia notou-se efeito da temperatura no aumento da energia de banda proibida com o aumento da temperatura. Já para o patamar mais alto de energia estimado notou-se que o aumento da concentração do eletrólito teve como efeito o aumento da energia de banda proibida.

Nos testes fotocatalíticos realizados utilizando o corante azul de metileno como poluente, notou-se degradação de aproximadamente 60% após 2 horas sob radiação UV para a amostra P104, que neste teste demonstrou maior efeito fotocatalítico. A reutilização das amostras utilizando o poluente azul de metileno não foi possível, mesmo após limpezas realizadas com água, álcool e acetona. Foi investigada a adsorção do azul de metileno pela amostra P104, e no teste cinético de 3 horas sem radiação UV (no escuro) não foi possível observar adsorção significativa em relação ao erro, indicando que a impossibilidade de reutilização pode não estar relacionada com a adsorção do corante. Investigações similares foram realizadas com o corante rodamina B, onde após 4 horas sob radiação UV foi observada degradação de cerca de 40% para a amostra P101 e aproximadamente 30% para a amostra P104, que demonstraram maior potencial para degradação. A amostra P101 foi a amostra que demonstrou maior densidade de poros e área total de poros, enquanto a amostra P104 apresentou maior percentagem atômica de nióbio na superfície do filme anódico. Por fim, para os testes de reutilização das amostras após limpeza com água, apenas a amostra P104 demonstrou degradação significativa em relação ao erro para os 3 ciclos de utilização do semiconductor na fotodegradação de rodamina B.

7 REFERÊNCIAS

1. Jayaswal, K.; Sahu, V.; Gurjar, B. Water pollution, human health and remediation. In *Water Remediation*, Springer: 2018; pp. 11-27.
2. Anderson, H.R. Implications for the science of air pollution and health. *The Lancet Respiratory Medicine* **2017**, *5*, 916-918.
3. Muscetta, M.; Russo, D. Photocatalytic Applications in Wastewater and Air Treatment: A Patent Review (2010–2020). *Catalysts* **2021**, *11*, 834.
4. Asghar, A.; Raman, A.A.A.; Daud, W.M.A.W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of cleaner production* **2015**, *87*, 826-838.
5. Tahir, M.B.; Iqbal, T.; Rafique, M.; Rafique, M.S.; Nawaz, T.; Sagir, M. Nanomaterials for photocatalysis. In *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*, Elsevier: 2020; pp. 65-76.
6. Andronic, L.; Duta, A. The influence of TiO₂ powder and film on the photodegradation of methyl orange. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *112*, 1078-1082.
7. Ahuja, S. *Advances in Water Purification Techniques: Meeting the Needs of Developed and Developing Countries*; Elsevier: 2018.
8. Clyne, T.W.; Troughton, S.C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International materials reviews* **2019**, *64*, 127-162.
9. Lin, G.-W.; Huang, Y.-H.; Tseng, W.; Lu, F.-H. Production of N-doped anatase TiO₂ on TiN-coated Ti substrates by plasma electrolytic oxidation for visible-light photocatalysts. *Ceramics International* **2019**, *45*, 22506-22512.

10. Manojkumar, P.; Lokeshkumar, E.; Saikiran, A.; Govardhanan, B.; Ashok, M.; Rameshbabu, N. Visible light photocatalytic activity of metal (Mo/V/W) doped porous TiO₂ coating fabricated on Cp-Ti by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *825*, 154092.
11. Kai, W.; Bon-Heun, K.; Chan-Gyu, L.; Young-Joo, K.; Sung-Hun, L.; Eungsun, B. Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2009**, *19*, 866-870.
12. Quintero, D.; Gómez, M.; Araujo, W.; Echeverría, F.; Calderón, J. Influence of the electrical parameters of the anodizing PEO process on wear and corrosion resistance of niobium. *Surface and Coatings Technology* **2019**, *380*, 125067.
13. Lu, X.; Mohedano, M.; Blawert, C.; Matykina, E.; Arrabal, R.; Kainer, K.U.; Zheludkevich, M.L. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions—A review. *Surface and Coatings Technology* **2016**, *307*, 1165-1182.
14. Yar-Mukhamedova, G.S.; Karakurkchi, A.; Sakhnenko, N. Mixed alumina and cobalt containing plasma electrolytic oxide coatings. In Proceedings of IOP Conference Series: Materials Science and Engineering; p. 012020.
15. Thukkaram, M.; Cools, P.; Nikiforov, A.; Rigole, P.; Coenye, T.; Van Der Voort, P.; Du Laing, G.; Vercruyse, C.; Declercq, H.; Morent, R. Antibacterial activity of a porous silver doped TiO₂ coating on titanium substrates synthesized by plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science* **2020**, *500*, 144235.
16. Vasilyeva, M.; Lukiyanchuk, I.; Sergeev, A.; Sergeeva, K.; Chernykh, I. Plasma Electrolytic Synthesis and Characteristics of WO₃–FeO–Fe₂O₃ and WO₃–FeO–Fe₂(WO₄)₃ Heterostructures. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2021**, *57*, 543-549.
17. Lopes, O.F.; Mendonça, V.R.d.; Silva, F.B.; Paris, E.C.; Ribeiro, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova* **2015**, *38*, 106-117.
18. Bruziquesi, C.G.; Balena, J.G.; Pereira, M.C.; Silva, A.C.; Oliveira, L.C. Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil. *Química Nova* **2020**, *42*, 1184-1188.
19. Gonçalves, R.J.d.A.F. Megamineração de nióbio em Goiás, Brasil: territórios fraturados a céu aberto. *Mester* **2020**, *49*.
20. Nico, C.; Monteiro, T.; Graça, M.P. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science* **2016**, *80*, 1-37.
21. Simchen, F.; Sieber, M.; Kopp, A.; Lampke, T. Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation—An Overview of the Process and Applications. *Coatings* **2020**, *10*, 628.
22. Sluginov, N. On luminous phenomenon, observed in liquids during electrolysis. *Russ. Phys. Chem. Soc* **1880**, *12*, 193-203.
23. Malyshev, V.; Markov, G.; Fedorov, V.; Petrosyants, A.; Terleeva, O. Features of the structure and properties of coatings applied by the method of microarc oxidation. *Chemical and Petroleum Engineering* **1984**, *20*, 41-43.
24. Yerokhin, A.; Voevodin, A.; Lyubimov, V.; Zabinski, J.; Donley, M. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology* **1998**, *110*, 140-146.
25. Rizwan, M.; Alias, R.; Zaidi, U.Z.; Mahmoodian, R.; Hamdi, M. Surface modification of valve metals using plasma electrolytic oxidation for antibacterial applications: A review. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2018**, *106*, 590-605.
26. Walsh, F.; Low, C.; Wood, R.; Stevens, K.; Archer, J.; Poeton, A.; Ryder, A. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. *Transactions of the IMF* **2009**, *87*, 122-135.

27. Sikdar, S.; Menezes, P.V.; Maccione, R.; Jacob, T.; Menezes, P.L. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process—Processing, Properties, and Applications. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1375.
28. Fattah-alhosseini, A.; Chaharmahali, R. Enhancing Corrosion and Wear Performance of PEO Coatings on Mg Alloys using Graphene and Graphene Oxide Additions: A Review. *FlatChem* **2021**, 100241.
29. Chaharmahali, R.; Fattah-alhosseini, A.; Nouri, M.; Babaei, K. Improving surface characteristics of PEO coatings of Mg and its alloys with zirconia nanoparticles: a review. *Applied Surface Science Advances* **2021**, *6*, 100131.
30. Famiyeh, L.; Huang, X. Plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum alloys: microstructures, properties, and applications. *Mod. Concepts Mater. Sci* **2019**, *2*, 000526.
31. Trivinho-Strixino, F.; Santos, J.; Sikora, M.d.S. Síntese eletroquímica de materiais nanoestruturados. sn: pp 65-120.
32. Rogov, A.B.; Lyu, H.; Matthews, A.; Yerokhin, A. AC plasma electrolytic oxidation of additively manufactured and cast AlSi12 alloys. *Surface and Coatings Technology* **2020**, *399*, 126116.
33. Hakimzad, A.; Raeissi, K.; Santamaria, M.; Asghari, M. Effects of pulse current mode on plasma electrolytic oxidation of 7075 Al in Na₂WO₄ containing solution: From unipolar to soft-sparking regime. *Electrochimica Acta* **2018**, *284*, 618-629.
34. Yerokhin, A.; Nie, X.; Leyland, A.; Matthews, A.; Dowey, S. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and coatings technology* **1999**, *122*, 73-93.
35. Liu, X.; Wang, S.; Du, N.; Li, X.; Zhao, Q. Evolution of the three-dimensional structure and growth model of plasma electrolytic oxidation coatings on 1060 aluminum alloy. *Coatings* **2018**, *8*, 105.
36. Wu, Y.-k.; Yang, Z.; Wang, R.-q.; Wu, G.-r.; Chen, D.; Wang, D.-d.; Liu, X.-t.; Li, D.-l.; Guo, C.-h.; Yu, S.-x. An investigation of microstructure evolution for plasma electrolytic oxidation (PEO) coated Al in an alkaline silicate electrolyte. *Surface and Coatings Technology* **2018**, *351*, 136-152.
37. Hussein, R.; Nie, X.; Northwood, D. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 111-119.
38. Liu, C.; He, D.; Yan, Q.; Huang, Z.; Liu, P.; Li, D.; Jiang, G.; Ma, H.; Nash, P.; Shen, D. An investigation of the coating/substrate interface of plasma electrolytic oxidation coated aluminum. *Surface and coatings technology* **2015**, *280*, 86-91.
39. Albella, J.; Montero, I.; Martínez-Duart, J. Electron injection and avalanche during the anodic oxidation of tantalum. *Journal of the Electrochemical Society* **1984**, *131*, 1101.
40. Ikonopisov, S. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films. *Electrochimica Acta* **1977**, *22*, 1077-1082.
41. Jiang, B.; Wang, Y. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. In *Surface engineering of light alloys*, Elsevier: 2010; pp. 110-154.
42. Kaseem, M.; Fatimah, S.; Nashrah, N.; Ko, Y.G. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. *Progress in Materials Science* **2020**, 100735.
43. Fritsch, R.J.; Krause, I. ELECTROPHORESIS. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, Caballero, B., Ed. Academic Press: Oxford, 2003; <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/01409-7>pp. 2055-2062.
44. Kasalica, B.; Radić-Perić, J.; Perić, M.; Petković-Benazzouz, M.; Belča, I.; Sarvan, M. The mechanism of evolution of microdischarges at the beginning of the PEO process on aluminum. *Surface and Coatings Technology* **2016**, *298*, 24-32.

45. Wang, L.; Chen, L.; Yan, Z.; Fu, W. Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes. *Surface and Coatings Technology* **2010**, *205*, 1651-1658.
46. Hussein, R.; Northwood, D.; Nie, X. Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2010**, *28*, 766-773.
47. Wang, R.-q.; Wu, Y.-k.; Wu, G.-r.; Chen, D.; He, D.-l.; Li, D.; Guo, C.; Zhou, Y.; Shen, D.; Nash, P. An investigation about the evolution of microstructure and composition difference between two interfaces of plasma electrolytic oxidation coatings on Al. *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *753*, 272-281.
48. Dehnavi, V.; Liu, X.Y.; Luan, B.L.; Shoesmith, D.W.; Rohani, S. Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology* **2014**, *251*, 106-114.
49. Ao, N.; Liu, D.; Zhang, X.; He, G. Microstructural characteristics of PEO coating: Effect of surface nanocrystallization. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *823*, 153823.
50. Losic, D.; Santos, A. Nanoporous Alumina. *Fabr., Str., Prop. and App. NY: Springer* **2015**.
51. Regonini, D.; Bowen, C.R.; Jaroenworoluck, A.; Stevens, R. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2013**, *74*, 377-406.
52. Tabrizi, M.A.; Ferré-Borrull, J.; Marsal, L.F. Highly sensitive remote biosensor for the determination of lead (II) ions by using nanoporous anodic alumina modified with DNzyme. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2020**, *321*, 128314.
53. Lashkov, A.V.; Fedorov, F.S.; Vasilkov, M.Y.; Kochetkov, A.V.; Belyaev, I.V.; Plugin, I.A.; Varezchnikov, A.S.; Filipenko, A.N.; Romanov, S.A.; Nasibulin, A.G. The Ti wire functionalized with inherent TiO₂ nanotubes by anodization as one-electrode gas sensor: A proof-of-concept study. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2020**, *306*, 127615.
54. Cha, G.; Mohajernia, S.; Nguyen, N.T.; Mazare, A.; Denisov, N.; Hwang, I.; Schmuki, P. Li⁺ Pre-Insertion Leads to Formation of Solid Electrolyte Interface on TiO₂ Nanotubes That Enables High-Performance Anodes for Sodium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **2020**, *10*, 1903448.
55. Necula, M.G.; Mazare, A.; Ion, R.N.; Ozkan, S.; Park, J.; Schmuki, P.; Cimpean, A. Lateral spacing of TiO₂ nanotubes modulates osteoblast behavior. *Materials* **2019**, *12*, 2956.
56. Law, C.S.; Santos, A.; Kumeria, T.; Losic, D. Engineered therapeutic-releasing nanoporous anodic alumina-aluminum wires with extended release of therapeutics. *ACS applied materials & interfaces* **2015**, *7*, 3846-3853.
57. Ali, I.; Kim, S.-R.; Kim, S.-P.; Kim, J.-O. Anodization of bismuth doped TiO₂ nanotubes composite for photocatalytic degradation of phenol in visible light. *Catalysis Today* **2017**, *282*, 31-37.
58. Sanabria Arenas, B.E.; Strini, A.; Schiavi, L.; Li Bassi, A.; Russo, V.; Del Curto, B.; Diamanti, M.V.; Pedferri, M. Photocatalytic activity of nanotubular TiO₂ films obtained by anodic oxidation: A comparison in gas and liquid phase. *Materials* **2018**, *11*, 488.
59. Aghili, H.; Hashemi, B.; Bahrololoom, M.E.; Jahromi, S.A.J. Fabrication and characterization of nanoporous anodic alumina membrane using commercial pure aluminium to remove Coliform bacteria from wastewater. *Processing and Application*

- of Ceramics* **2019**, *13*, 235-243.
60. Song, Z.; Fathizadeh, M.; Huang, Y.; Chu, K.H.; Yoon, Y.; Wang, L.; Xu, W.L.; Yu, M. TiO₂ nanofiltration membranes prepared by molecular layer deposition for water purification. *Journal of Membrane Science* **2016**, *510*, 72-78.
 61. Santos, A.; Kumeria, T.; Losic, D. Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2013**, *44*, 25-38.
 62. Fattah-alhosseini, A.; Gashti, S.O.; Molaie, M. Effects of Disodium Phosphate Concentration (Na₂HPO₄·2H₂O) on Microstructure and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings on 2024 Al Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2018**, *27*, 825-834.
 63. Vakili-Azghandi, M.; Fattah-Alhosseini, A. Effects of duty cycle, current frequency, and current density on corrosion behavior of the plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 Al alloy in artificial seawater. *Metallurgical and Materials Transactions A* **2017**, *48*, 4681-4692.
 64. Agureev, L.; Savushkina, S.; Ashmarin, A.; Borisov, A.; Apelfeld, A.; Anikin, K.; Tkachenko, N.; Gerasimov, M.; Shcherbakov, A.; Ignatenko, V. Study of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum composites. *Metals* **2018**, *8*, 459.
 65. Loghman, Z.M.; Fattah-alhosseini, A.; Gashti, S.O. Corrosion Behavior of PEO Coatings on 6061 Al Alloy: Effect of Sodium Fluoride Addition to Aluminate based Electrolyte. *Anal. Bioanal. Electrochem.* **2019**, *11*, 1020-1031.
 66. Fattah-alhosseini, A.; Molaie, M.; Attarzadeh, N.; Babaei, K.; Attarzadeh, F. On the enhanced antibacterial activity of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings that incorporate particles: A review. *Ceramics International* **2020**, *46*, 20587-20607.
 67. Tadić, N.; Stojadinović, S.; Radić, N.; Grbić, B.; Vasilović, R. Characterization and photocatalytic properties of tungsten doped TiO₂ coatings on aluminum obtained by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology* **2016**, *305*, 192-199.
 68. He, J.; Luo, Q.; Cai, Q.; Li, X.; Zhang, D. Microstructure and photocatalytic properties of WO₃/TiO₂ composite films by plasma electrolytic oxidation. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *129*, 242-248.
 69. Vasilyeva, M.; Rudnev, V.; Tarabrina, D. Photocatalytic properties of Zn-and Cd-containing oxide layers on titanium formed by plasma electrolytic oxidation. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2017**, *53*, 711-715.
 70. Zhang, Y.; Fan, W.; Du, H.; Zhao, Y. Study on photocatalytic performance of TiO₂ and Fe³⁺/TiO₂ coatings. *Surface Engineering* **2017**, *33*, 849-856.
 71. Orsetti, F.R.; Bukman, L.; Santos, J.S.; Nagay, B.E.; Rangel, E.C.; Cruz, N.C. Methylene blue and metformin photocatalytic activity of CeO₂-Nb₂O₅ coatings is dependent on the treatment time of plasma electrolytic oxidation on titanium. *Applied Surface Science Advances* **2021**, *6*, 100143.
 72. Rodrigues, A. Aplicação de Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) para síntese de óxidos anódicos sobre alumínio em eletrólito contendo íons Ag⁺. **2020**.
 73. Fattah-alhosseini, A.; Molaie, M.; Babaei, K. The effects of nano- and micro-particles on properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on titanium substrates: A review. *Surfaces and Interfaces* **2020**, *21*, 100659.
 74. Lu, G.W.; Gao, P. Emulsions and microemulsions for topical and transdermal drug delivery. In *Handbook of non-invasive drug delivery systems*, Elsevier: 2010; pp. 59-94.
 75. Necula, B.; Fratila-Apachitei, L.; Berkani, A.; Apachitei, I.; Duszczyk, J. Enrichment of anodic MgO layers with Ag nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2009**, *20*, 339-345.
 76. Lee, K.M.; Lee, B.U.; Yoon, S.I.; Lee, E.S.; Yoo, B.; Shin, D.H. Evaluation of plasma

- temperature during plasma oxidation processing of AZ91 Mg alloy through analysis of the melting behavior of incorporated particles. *Electrochimica Acta* **2012**, *67*, 6-11.
77. Rehman, Z.U.; Choi, D. Investigation of ZrO₂ nanoparticles concentration and processing time effect on the localized PEO coatings formed on AZ91 alloy. *Journal of Magnesium and Alloys* **2019**, *7*, 555-565.
 78. Molaei, M.; Nouri, M.; Babaei, K.; Fattah-Alhosseini, A. Improving surface features of PEO coatings on titanium and titanium alloys with zirconia particles: A review. *Surfaces and Interfaces* **2020**, 100888.
 79. Lu, X.; Blawert, C.; Huang, Y.; Ovri, H.; Zheludkevich, M.L.; Kainer, K.U. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles. *Electrochimica Acta* **2016**, *187*, 20-33.
 80. Zhang, B.; Li, B.; Gao, S.; Li, Y.; Cao, R.; Cheng, J.; Li, R.; Wang, E.; Guo, Y.; Zhang, K. Y-doped TiO₂ coating with superior bioactivity and antibacterial property prepared via plasma electrolytic oxidation. *Materials & Design* **2020**, *192*, 108758.
 81. Stojadinović, S.; Vasilić, R. Efficient sensitization of Sm²⁺ emission by Eu²⁺ under UV excitation in Al₂O₃ host formed by plasma electrolytic oxidation. *Materials Letters* **2019**, *234*, 9-12.
 82. Rudnev, V.; Kharitonskii, P.; Kosterov, A.; Sergienko, E.; Shevchenko, E.; Lukiyanchuk, I.; Adigamova, M.; Morozova, V.; Tkachenko, I. Magnetism of Fe-doped Al₂O₃ and TiO₂ layers formed on aluminum and titanium by plasma-electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *816*, 152579.
 83. Stojadinović, S.; Tadić, N.; Vasilić, R. Photoluminescence properties of Er³⁺/Yb³⁺-doped ZrO₂ coatings formed by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Luminescence* **2019**, *208*, 296-301.
 84. Herrmann, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today* **1999**, *53*, 115-129.
 85. Ibhaddon, A.O.; Fitzpatrick, P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts* **2013**, *3*, 189-218.
 86. Colmenares, J.C.; Xu, Y.-J. Heterogeneous photocatalysis. *Green Chemistry and Sustainable Technology* **2016**.
 87. Melinte, V.; Stroea, L.; Chibac-Scutaru, A.L. Polymer nanocomposites for photocatalytic applications. *Catalysts* **2019**, *9*, 986.
 88. Gordillo-Delgado, F.; Moya-Betancourt, S.; Parra-López, A.; Garcia-Giraldo, J.A.; Torres-Cerón, D. S-incorporated TiO₂ coatings grown by plasma electrolytic oxidation for reduction of Cr (VI)-EDTA with sunlight. *Environmental Science and Pollution Research* **2019**, *26*, 4253-4259.
 89. Friedemann, A.; Thiel, K.; Gesing, T.M.; Plagemann, P. Photocatalytic activity of TiO₂ layers produced with plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology* **2018**, *344*, 710-721.
 90. Kim, Y.; Shin, K.; Kim, G.; Ko, Y.; Shin, D. Photocatalytic activity of TiO₂ film containing Fe₂O₃ via plasma electrolytic oxidation. *Surface Engineering* **2016**, *32*, 443-447.
 91. Ferreira, C.H.; Nunes, S.C.; Santos, V.A.Q.; Pereira, E.C.; Sikora, M.d.S. Plasma electrolytic titanium oxide applied for pathogenic bacteria inactivation. *Environmental technology* **2020**, *41*, 141-152.
 92. Ebrahimi, S.; Bordbar-Khiabani, A.; Yarmand, B. Immobilization of rGO/ZnO hybrid composites on the Zn substrate for enhanced photocatalytic activity and corrosion stability. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *845*, 156219.
 93. Stojadinović, S.; Tadić, N.; Radić, N.; Grbić, B.; Vasilić, R. MgO/ZnO coatings formed on magnesium alloy AZ31 by plasma electrolytic oxidation: Structural,



- photoluminescence and photocatalytic investigation. *Surface and Coatings Technology* **2017**, *310*, 98-105.
94. Lu, X.; Schieda, M.; Blawert, C.; Kainer, K.U.; Zheludkevich, M.L. Formation of photocatalytic plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium alloy by incorporation of TiO₂ particles. *Surface and Coatings Technology* **2016**, *307*, 287-291.
 95. Bruns, R.E.; Scarminio, I.S.; de Barros Neto, B. *Statistical design-chemometrics*; Elsevier: 2006.
 96. Venkateswarlu, K.; Rameshbabu, N.; Sreekanth, D.; Sandhyarani, M.; Bose, A.; Muthupandi, V.; Subramanian, S. Role of electrolyte chemistry on electronic and in vitro electrochemical properties of micro-arc oxidized titania films on Cp Ti. *Electrochimica Acta* **2013**, *105*, 468-480.
 97. Ono, S.; Moronuki, S.; Mori, Y.; Koshi, A.; Liao, J.; Asoh, H. Effect of electrolyte concentration on the structure and corrosion resistance of anodic films formed on magnesium through plasma electrolytic oxidation. *Electrochimica Acta* **2017**, *240*, 415-423.
 98. Venkateswarlu, K.; Rameshbabu, N.; Sreekanth, D.; Bose, A.; Muthupandi, V.; Babu, N.; Subramanian, S. Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on Cp Ti. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 6853-6863.
 99. Wang, D.-d.; Liu, X.-t.; Wu, Y.-k.; Han, H.-p.; Yang, Z.; Su, Y.; Zhang, X.-z.; Wu, G.-r.; Shen, D.-j. Evolution process of the plasma electrolytic oxidation (PEO) coating formed on aluminum in an alkaline sodium hexametaphosphate ((NaPO₃)₆) electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *798*, 129-143.
 100. Roknian, M.; Fattah-alhosseini, A.; Gashti, S.O. Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Pure Ti Substrate: Effects of Na₃PO₄ Concentration on Morphology and Corrosion Behavior of Coatings in Ringer's Physiological Solution. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2018**, *27*, 1343-1351.
 101. Saikiran, A.; Hariprasad, S.; Arun, S.; Rameshbabu, N. Effect of electrolyte composition on morphology and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminized steel. *Surface and Coatings Technology* **2019**, *372*, 239-251.
 102. Khan, R.; Yerokhin, A.; Li, X.; Dong, H.; Matthews, A. Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration. *Surface and Coatings Technology* **2010**, *205*, 1679-1688.
 103. Vargas, W.E.; Niklasson, G.A. Applicability conditions of the Kubelka–Munk theory. *Applied optics* **1997**, *36*, 5580-5586.
 104. Pinheiro, C.; Bouquet, V.; Pontes, F.; Leite, E.; Longo, E. Estudo do comportamento óptico-estrutural do LiNbO₃. *Cerâmica* **2003**, *49*, 36-39.
 105. Lira-Cantu, M.; Krebs, F.C. Hybrid solar cells based on MEH-PPV and thin film semiconductor oxides (TiO₂, Nb₂O₅, ZnO, CeO₂ and CeO₂-TiO₂): Performance improvement during long-time irradiation. *Solar energy materials and solar cells* **2006**, *90*, 2076-2086.
 106. Neamen, D.A. *Semiconductor physics and devices*; 1992.
 107. Zhao, W.; Li, J.; Dai, B.; Cheng, Z.; Xu, J.; Ma, K.; Zhang, L.; Sheng, N.; Mao, G.; Wu, H. Simultaneous removal of tetracycline and Cr (VI) by a novel three-dimensional AgI/BiVO₄ pn junction photocatalyst and insight into the photocatalytic mechanism. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *369*, 716-725.
 108. Zhang, B.; Zhang, D.; Xi, Z.; Wang, P.; Pu, X.; Shao, X.; Yao, S. Synthesis of Ag₂O/NaNbO₃ pn junction photocatalysts with improved visible light photocatalytic activities. *Separation and Purification Technology* **2017**, *178*, 130-137.
 109. Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M.



- Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *31*, 145-157.
110. Madjene, F.; Assassi, M.; Chokri, I.; Enteghar, T.; Lebig, H. Optimization of photocatalytic degradation of rhodamine B using Box–Behnken experimental design: Mineralization and mechanism. *Water Environment Research* **2021**, *93*, 112-122.
 111. Real, L.R.; Lenzi, G.G. DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR FOTOCATÁLISE UTILIZANDO Nb₂O₅ PURO E PROMOVIDO POR Ni.
 112. Carvalho, K.T.; Nogueira, A.E.; Lopes, O.F.; Byzinski, G.; Ribeiro, C. Synthesis of g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures and their application in the removal of organic pollutants under visible and ultraviolet irradiation. *Ceramics International* **2017**, *43*, 3521-3530.
 113. Khairnar, S.D.; Patil, M.R.; Shrivastava, V.S. Hydrothermally synthesized nanocrystalline Nb₂O₅ and its visible-light photocatalytic activity for the degradation of congo red and methylene blue. *Iranian Journal of Catalysis* **2018**, *8*, 143-150.
 114. Swinehart, D.F. The beer-lambert law. *Journal of chemical education* **1962**, *39*, 333.
 115. Atkins, P.; de Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry*; OUP Oxford: 2010.
 116. Zhou, W.; Apkarian, R.; Wang, Z.L.; Joy, D. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In *Scanning microscopy for nanotechnology*, Springer: 2006; pp. 1-40.
 117. Ngo, P.D. Energy dispersive spectroscopy. In *Failure Analysis of Integrated Circuits*, Springer: 1999; pp. 205-215.
 118. Picollo, M.; Aceto, M.; Vitorino, T. UV-Vis spectroscopy. *Physical sciences reviews* **2019**, *4*.
 119. Tissue, B.M. Ultraviolet and visible absorption spectroscopy. *Characterization of Materials* **2002**.
 120. Chen, Z.; Deutsch, T.G.; Dinh, H.N.; Domen, K.; Emery, K.; Forman, A.J.; Gaillard, N.; Garland, R.; Heske, C.; Jaramillo, T.F. UV-vis Spectroscopy. In *Photoelectrochemical Water Splitting*, Springer: 2013; pp. 49-62.


8 APÊNDICES


8.1 Informações sobre o sal utilizado


Nas figuras abaixo temos as informações da data da doação de oxalato amoniacal de nióbio ocorreu por parte da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração em 2016. As figuras incluem informações da estrutura química do sal, propriedades como solubilidade, temperatura de fusão e informações toxicológicas.

 COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO		DANFE Documento Auxiliar da NOTA FISCAL ELETRÔNICA 0 - ENTRADA 1 - SAÍDA		CONTROLE DO FISCO  CHAVE DE ACESSO 31.1602.33.131.541/0001-08-55-000-000.071.269-104.787.037-0									
Or: Corrego da Mata, S/N, Corrego da Mata CEP-38183-903, Araxá - MG - BRASIL Tel.: 0 (XX) (34) 3669-3000 - Fax.: 0 (XX) (34) 3669-3100		Nº: 000071269 SÉRIE: 0 FOLHA: 1/1		Consulta de autenticidade no portal nacional da NF-e www.nfe.fazenda.gov.br/portal ou no site da Sefaz Autorizadora									
NATUREZA DA OPERAÇÃO Remessa de amostra grátis		PROCESSO DE AUTORIZAÇÃO DE USO 131162064633233		24/02/2016 10:37:20									
INSCRIÇÃO ESTADUAL 0400322070050		INSC. SUBS. TRIBUTÁRIO		CNPJ 33.131.541/0001-08									
DESTINATÁRIO/REMETENTE NOME / RAZÃO SOCIAL FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SAO CARLOS		CNPJ / CPF 45.358.058/0001-40		DATA DA EMISSÃO 24/02/2016									
ENDEREÇO ROD WASHINGTON LUIZ-S/N-KM 235		BAIRRO / DISTRITO SEDE		CEP 13.565-905									
MUNICÍPIO SAO CARLOS		PAÍS BRASIL		UF SP									
FATURA		FONE (16)3351-8090		INSCRIÇÃO ESTADUAL SP									
VENCIMENTO		VALOR		VALOR POR EXTENSO									
<small>REGRAS GERAIS DA LEI Nº 10.522/03 (NOTA FISCAL ELETRÔNICA) - FÁTICA, NA IMPRENSA ACIMA, QUE PARALELO AO EMISSOR DE 3 DA ORDEM, NA PRÁTICA E VENCIMENTO DE 10% (10%)</small>													
BASE DE CÁLCULO DO ICMS		VALOR DO ICMS		VALOR TOTAL DOS PRODUTOS 12,50									
VALOR DO FRETE		VALOR DO SEGURO		VALOR TOTAL DA NOTA 12,50									
TRANSPORTADORA/VOLUMES TRANSPORTADOS													
NOME / RAZÃO SOCIAL EMPRESA BRASILEIRA DE CORREIOS E TELEGRAFOS		FRETE POR CONTA 0 - Emitente		CNPJ / CPF 34.028.316/1826-27									
ENDEREÇO R MARIANO DE AVILA 389		MUNICÍPIO ARAXA		U.F. INSCRIÇÃO ESTADUAL MG ISENTO									
QUANTIDADE 1		ESPECIE CAIXA		PESO BRUTO 0,630									
REFERÊNCIA CLIENTE		NUMERO		PESO LÍQUIDO 0,500									
DADOS DOS PRODUTOS / SERVIÇOS													
CÓDIGO DOS PRODUTOS	DESCRIÇÃO DOS PRODUTOS / SERVIÇOS	NCM/NB	CST	CFOP	UNID.	QTD.	VALOR UNITÁRIO	VALOR TOTAL	BASE CÁLC. DO ICMS	VALOR DO ICMS	VALOR DO IPI	ALÍQUOTAS ICMS	ALÍQUOTAS IPI
PR0044	Chalao Atomical de Niobio	28259090	540	6911	KG	0,500	25,0000	12,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DADOS ADICIONAIS						Informações Complementares: A.C. Francisco Trivinho Servino - (francisco@ufscar.br) - MERCADORIA SEM VALOR COMERCIAL E SEM RETORNO A ORIGEM. ISENTAO DO ICMS CONFORME ITEM 67, PARTE 1 DO ANEXO I DO RICMS/02. IPI ISENTO CONFORME INCISO III DO ART. 54 DO RPI/10. Destinatario: Universidade Federal de Sao Carlos - CCBS (Dep. de Hidrobiologia)- (A/C Profa. Dra. Susana Trivinho Stracino). ESTA MERCADORIA ESTA SENDO ASSEGURADA POR APOLICE DE SEGUROS DA CBMM.							
Reservado ao Fisco:													

 COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO		DANFE Documento Auxiliar da NOTA FISCAL ELETRÔNICA 0 - ENTRADA 1 - SAÍDA		CONTROLE DO FISCO  CHAVE DE ACESSO 31.1602.33.131.541/0001-08-55-000-000.071.269-104.787.037-0									
Or: Corrego da Mata, S/N, Corrego da Mata CEP-38183-903, Araxá - MG - BRASIL Tel.: 0 (XX) (34) 3669-3000 - Fax.: 0 (XX) (34) 3669-3100		Nº: 000071269 SÉRIE: 0 FOLHA: 1/1		Consulta de autenticidade no portal nacional da NF-e www.nfe.fazenda.gov.br/portal ou no site da Sefaz Autorizadora									
NATUREZA DA OPERAÇÃO Remessa de amostra grátis		PRETENDIMENTO DE AUTORIZAÇÃO DE USO 131162064633233		24/02/2016 10:37:20									
INSCRIÇÃO ESTADUAL 0400322070050		INSC. SUBS. TRIBUTÁRIO		CNPJ 33.131.541/0001-08									
DESTINATÁRIO/REMETENTE NOME / RAZÃO SOCIAL FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SAO CARLOS		CNPJ / CPF 45.358.058/0001-40		DATA DA EMISSÃO 24/02/2016									
ENDEREÇO ROD WASHINGTON LUIZ-S/N-KM 235		BAIRRO / DISTRITO SEDE		CEP 13.565-905									
MUNICÍPIO SAO CARLOS		PAÍS BRASIL		UF SP									
FATURA		FONE (16)3351-8090		INSCRIÇÃO ESTADUAL SP									
VENCIMENTO		VALOR		VALOR POR EXTENSO									
<small>REFERENCIEBEM A EXATIDÃO DESTA NOTA FISCAL ELETRÔNICA - FATURA, NA IMPRESSÃO EM ATRIL, QUE PODEREMOS ASSUMIR EM 3 DIAS ÚTEIS, NA PRÁTICA E VENCIMENTO DE 10 DIAS ÚTEIS.</small>													
CÁLCULO DO IMPOSTO													
BASE DE CÁLCULO DO ICMS		VALOR DO ICMS		VALOR TOTAL DOS PRODUTOS 12,50									
VALOR DO FRETE		VALOR DO SEGURO		VALOR TOTAL DA NOTA 12,50									
TRANSPORTADOR/VOLUMES TRANSPORTADOS													
NOME / RAZÃO SOCIAL EMPRESA BRASILEIRA DE CORREIOS E TELEGRAFOS		FRETE POR CONTA 0 - Emitente		CNPJ / CPF 34.028.316/1826-27									
ENDEREÇO R MARIANO DE AVILA 389		MUNICÍPIO ARAXA		U.F. MG									
QUANTIDADE 1		REFERÊNCIA CLIENTE		PESO BRUTO 0,630									
ESPECIE CAIXA		PESO LÍQUIDO 0,500											
DADOS DOS PRODUTOS / SERVIÇOS													
CÓDIGO DOS PRODUTOS	DESCRIÇÃO DOS PRODUTOS / SERVIÇOS	NCM/NF	CST	CFOP	UNID.	QTD.	VALOR UNITÁRIO	VALOR TOTAL	BASE CÁLC. DO ICMS	VALOR DO ICMS	VALOR DO IPI	ALÍQUOTAS ICMS	ALÍQUOTAS IPI
PR0044	Chalão Amoniacal de Níbio	28259090	340	6911	KG	0,500	25,0000	12,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DADOS ADICIONAIS						Reservado ao Fisco:							
Informações Complementares: A/C: Francisco Trivinho Serevino - (francisco@ufscar.br) - MERCADORIA SEM VALOR COMERCIAL E SEM RETORNO A ORIGEM. ISENTAÇÃO DO ICMS CONFORME ITEM 67, PARTE 1 DO ANEXO I DO RICMS/02. IPI ISENTO CONFORME INCISO III DO ART. 54 DO RPI/10. Destinatário: Universidade Federal de São Carlos - CCBS (Dep. de Hidrobiologia) - A/C Profa. Dra. Susana Trivinho Stracino. ESTA MERCADORIA ESTA SENDO ASSEGURADA POR APOLICE DE SEGUROS DA CBMM.													

 COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO CÔRREGO DA MATA S/Nº • 38183-903 • ARAXÁ • MG • BRASIL FONE: (34) 3669-3000 • FAX: (34) 3669-3100 • e-mail: cbmm@cbmm.com.br FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS P-22 VER.02 PÁG.:1/6								
SEÇÃO 1 – IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA								
NOME DO FABRICANTE COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO				CONTATO ROGÉRIO CONTATO GUIMARÃES				
ENDEREÇO (RUA, CIDADE, ESTADO, CÓDIGO POSTAL e PAÍS) CÔRREGO DA MATA S/Nº, ARAXÁ, MINAS GERAIS, 38183-903, BRASIL				TELEFONE EM CASO DE EMERGÊNCIA (34) 3669-3000				
NOME COMERCIAL, NOME COMUM OU ESPECIFICAÇÃO Oxalato Amoniacal de Nióbio			FORMA FÍSICA E EMBALAGEM SAL ARMAZENADO EM TAMBORES.		EMITIDO EM ABR/2011			
FAMÍLIA QUÍMICA OU TIPO DE PRODUTO SAL SOLÚVEL DE NIÓBIO			NOME COMUM, SINÔNIMO ANO					
SEÇÃO 2 – COMPOSIÇÃO								
SUBSTÂNCIA PREPARADO	(X) ()	REG. (S/N)	NÚMERO CAS (#)	LIMITE DE EXPOSIÇÃO OHSAS	ACGIH TLV	CANCERÍGENO (S/N)	ELEMENTOS PRINCIPAIS	%
Oxalato Amoniacal de Nióbio		N	NA	10 mg/m ³	10 mg/m ³	N	NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)](H₂O)_n b 929 a N 14,00610 O 15,99910 H 1,50000 x 8 + 2 C 12,01000 x 2	100%
SEÇÃO 3 – IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS								
VIAS PRINCIPAIS DE ACESSO AO CORPO		EFEITOS AGUDOS E CRÔNICOS À SAÚDE E EFEITOS DE SOBRE-EXPOSIÇÃO						
INALAÇÃO		Pode causar irritação nas membranas das mucosas.						
INGESTÃO		Ingestão pode causar náusea, vômito, dor de cabeça, tonteira e irritação gastrointestinal.						
PELE		CONTATO E ABSORÇÃO	Contato com a pele pode causar irritações.					
OLHOS		Contato com os olhos pode causar irritações.						
OUTROS RISCOS POTENCIAIS À SAÚDE		NAIF						
SEÇÃO 4 – MEDIDAS DE PRIMEIRO SOCORROS								
VIAS PRINCIPAIS DE ACESSO AO CORPO		PRIMEIROS SOCORROS E INFORMAÇÕES MÉDICAS						
INALAÇÃO		Remover a pessoa para uma área bem ventilada. Caso necessário, prestar os procedimentos de primeiros socorros e encaminhar para atendimento médico.						
INGESTÃO		Se ingerido, e ainda consciente, administre grandes quantidades de água, não induza ao vômito e chame um médico imediatamente.						
PELE		CONTATO E ABSORÇÃO	Lavar com água em abundância o local que teve contato com o material. Caso necessário, prestar os procedimentos de primeiros socorros e encaminhar para atendimento médico.					
OLHOS		Lavar com água abundante. Caso necessário, prestar os procedimentos de primeiros socorros e encaminhar para atendimento médico.						

 COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO CÔRREGO DA MATA S/Nº • 38183-903 • ARAXÁ • MG • BRASIL FONE: (34) 3669-3000 • FAX: (34) 3669-3100 • e-mail: cbmm@cbmm.com.br FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS P-22 VER.02 PÁG.:4/6		
TEMPERATURA DE EBULIÇÃO NAIF	TEMPERATURA DE FUSÃO 194°C	PESO ESPECÍFICO NAIF
PRESSÃO DE VAPOR NA	PORCENTAGEM DE VOLATILIDADE POR VOL NAIF	DENSIDADE DE VAPOR NAIF
ÍNDICE DE EVAPORAÇÃO NAIF	SOLÚVEL EM ÁGUA (a 20°C) >300 g/L	SOLÚVEL EM ALCÓOL NAIF
SOLÚVEL EM OUTROS SOLVENTES NAIF	APARÊNCIA E ODOR Cristais brancos inodor	

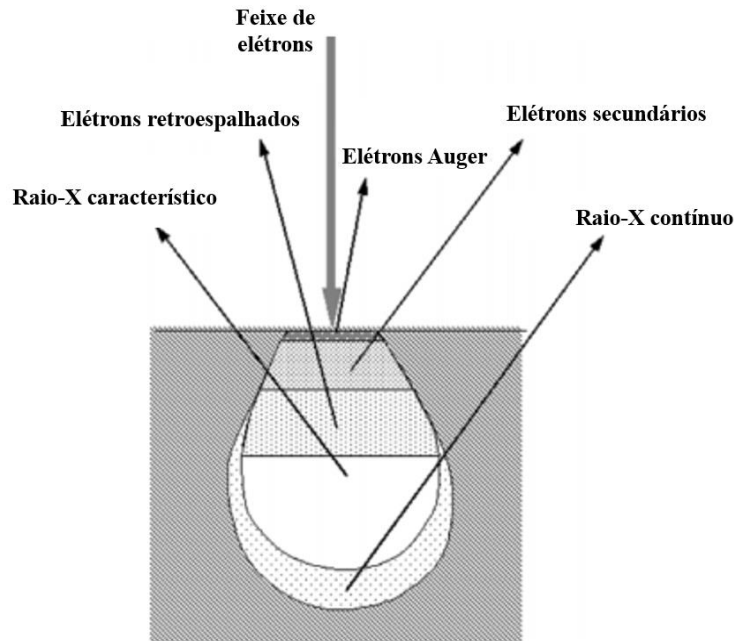
 COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO CÔRREGO DA MATA S/Nº • 38183-903 • ARAXÁ • MG • BRASIL FONE: (34) 3669-3000 • FAX: (34) 3669-3100 • e-mail: cbmm@cbmm.com.br FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS P-22 VER.02 PÁG.:5/6					
SEÇÃO 10 – ESTABILIDADE E REATIVIDADE					
ESTABILIDADE:	<input type="checkbox"/> INSTÁVEL	<input checked="" type="checkbox"/> ESTÁVEL	POLIMERIZAÇÃO:	<input type="checkbox"/> PODE OCORRER	<input checked="" type="checkbox"/> NÃO PODE OCORRER.
INCOMPATIBILIDADE (MATERIAIS A SEREM EVITADOS)					
NAIF					
PRODUTOS DE DECOMPOSIÇÃO					
Queima produz óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono.					
CONDIÇÕES A SEREM EVITADAS					
NAIF					
SEÇÃO 11 – INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS					
<ul style="list-style-type: none"> • Toxicidade Oral aguda (OECD 423): LD50 300-2.000 mg/kg bw. • Toxicidade Dermal aguda (OECD 402): LD50 >4.000 mg/kg bw. 					
SEÇÃO 12 – INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS					
Não são conhecidos efeitos nocivos do produto ao meio ambiente.					
SEÇÃO 13– CONSIDERAÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO					
PROCEDIMENTO PARA DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS					
Coleta, armazenamento temporário e disposição final devem ser feitas em local apropriado. Não há considerações especiais sobre os resíduos do produto					
SEÇÃO 14 – INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE					
Trata-se de produto não perigoso para transporte. Não há número U.N. ou similar.					
SEÇÃO 15 – REGULAMENTAÇÕES					
Não é um produto controlado.					
SEÇÃO 16 – OUTRAS INFORMAÇÕES					
FISPO elaborada em conformidade com a NBR 14725:2005.					
Fontes de informações/Metodologias de ensaio utilizadas:					
<ul style="list-style-type: none"> - Ponto de Fulgor – sólidos: GHS (Global Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) - Toxicidade oral aguda para ratos: OECD Guidelines for testing of chemicals. Acute Oral Toxicity – 423, 2001. - Toxicidade cutânea aguda para ratos: OECD Guidelines for testing of chemicals. Acute Dermal Toxicity - 402, 7p., 1987. - Lehmeier, D. (2011). In vitro Skin Corrosion: Human Skin model test with Ammonium Niobium Oxalate. Testing laboratory: BSL Bioservice. - Lütkenhaus, K. (2011). Acute Dermal Irritation/Corrosion with Ammonium Niobium Oxalate. Testing laboratory: BSL Bioservice. 					
AS INFORMAÇÕES FORNECIDAS BASEIAM-SE EM NOSSO CONHECIMENTO ATUAL, SENDO COMPILADAS DE FONTES IDÔNEAS CAPACITADAS PARA EMITÍ-LAS. OS DADOS DESTA FICHA DE INFORMAÇÕES REFEREM-SE A UM PRODUTO ESPECÍFICO E PODEM NÃO SER VÁLIDOS ONDE ESTE PRODUTO ESTIVER SENDO USADO EM COMBINAÇÃO COM OUTROS. AS INFORMAÇÕES AQUI CONTIDAS NÃO EXIMEM OS USUÁRIOS DE SUA RESPONSABILIDADE EM QUALQUER FASE DO MANUSEIO, ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DO PRODUTO E NÃO FUNDAMENTAM UMA RELAÇÃO CONTRATUAL.					

8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) pode ser utilizado na investigação da morfologia e composição (EDS) de uma amostra. Na utilização do equipamento para morfologia, um canhão de elétrons emite um feixe de elétrons sob a superfície da amostra, resultando em sinais que são convertidos na imagem capturada pelo microscópio. A magnificação e qualidade da micrografia está relacionada com a interação entre a amostra e os elétrons emitidos no feixe, que podem ser interações elásticas ou interações inelásticas [116]. Na Figura 28 abaixo podemos observar uma representação da interação entre o feixe de elétrons

e a amostra em um microscópio eletrônico de varredura.

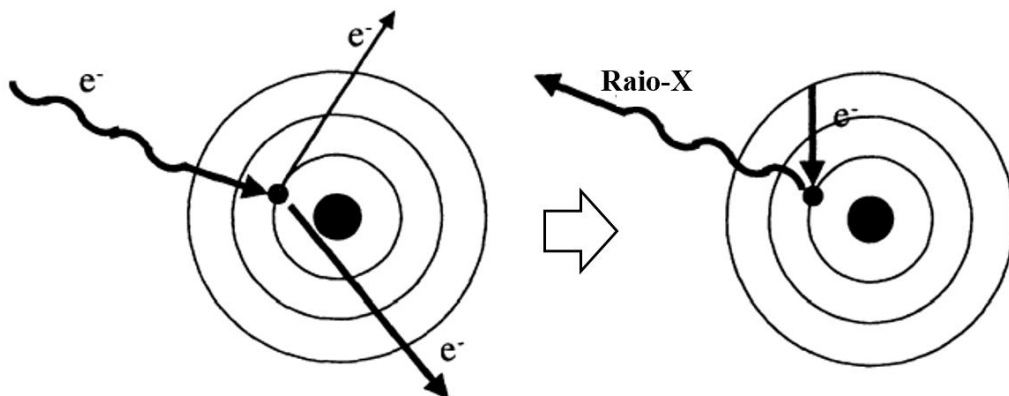
Figura 28 - Representação da interação entre a amostra e o feixe de elétrons em um MEV.



Fonte: Adaptado de Zhou *et al.* [116].

O sinal mais utilizado para na produção de micrografias na maioria dos microscópios deste tipo são os elétrons secundários, que penetram na superfície da amostra apenas alguns nanômetros devido à baixa energia (aproximadamente 3 a 5 eV) dos elétrons secundários. Como a penetração dos elétrons ocorrem apenas na superfície, a morfologia obtida é a da superfície do material analisado. Já para a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) o sinal utilizado são os raios-X liberados após a interação entre o feixe de elétrons e a amostra [117]. Na Figura 29 abaixo podemos ver a representação do elétron introduzido, o elétron ejetado e em seguida o espaço vazio é ocupado por um elétron de uma camada mais externa e como consequência ocorre a liberação de energia na forma de raio-X.

Figura 29 - Representação da emissão de Raios-X a partir da ejeção de elétrons.



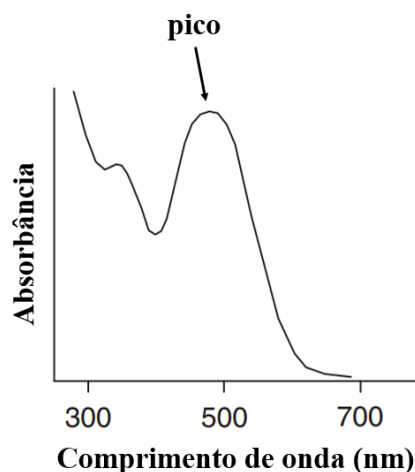
Fonte: Adaptado de Ngo *et al.* [117].

A técnica semi-quantitativa de EDS funciona a partir da identificação do raio-X característico resultante da interação entre os elétrons e os átomos da amostra [117].

8.3 Espectrofotometria UV-Vis (Reflectância e Absorbância)

Na espectrofotometria ultravioleta-visível, radiação eletromagnética na forma de luz UV ou visível é emitida sobre uma amostra e pode interagir de diferentes formas como absorção, transmissão, reflexão [118]. O uso do espectrofotômetro permite a caracterização de concentração de soluções a partir da absorbância e propriedades ópticas e elétricas a partir da reflectância. Para materiais como soluções diluídas, a técnica de espectrofotometria UV-Vis por absorbância pode ser utilizada, a amostra é depositada em uma cubeta, geralmente de quartzo (material não opaco) e a amostra é colocada entre a fonte de radiação eletromagnética e o detector. A diferença entre o que foi emitido e detectado é relacionado como absorvido e o quanto um material absorve e em qual região do espectro pode indicar concentração e composição presente na solução. A resposta pode ser em espectro ou pontual, dependendo do equipamento utilizado. Na resposta em espectro é obtido o espectro de absorbância em função do comprimento de onda (nm), podendo ser observada a região do espectro eletromagnético onde ocorre a absorção, como é possível observar na representação da Figura 30. Para espectrofotômetros pontuais, um valor constante de comprimento de onda (nm) é determinado antes da calibração e das medidas, e os resultados obtidos são em relação ao ponto específico, tendo-se apenas um valor pontual de absorbância para o comprimento constante de onda (nm) determinado no equipamento.

Figura 30 - Representação de um espectro de absorbância.



Fonte: Adaptado de Tissue [119].

Para materiais opacos onde o sistema fonte de luz, amostra e detector não seria capaz de detectar a transmitância e absorbância do material de forma adequada, a medida da reflectância pode ser utilizada, determinando características ópticas e elétricas do material analisado. Na medida da reflectância difusa por espectrofotometria é utilizado, na maioria dos equipamentos, uma esfera integradora que entra em contato com a amostra e através da qual a radiação eletromagnética é emitida, refletida e detectada [120]. Ferramentas como a equação de Kubelka-Munk e Plotagem de Tauc são utilizadas na literatura para o tratamento de dados de reflexão difusa, auxiliando a caracterização de propriedades elétricas de materiais como a energia de banda proibida.