

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, QUÍMICA E MATEMÁTICA

Gabriel Moraes Reche Martins

**INVESTIGAÇÃO DA DOPAGEM ANÓDICA DE FILMES DE  $Al_2O_3$  COM ZINCO  
PELO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA (PEO)**

Sorocaba – SP

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, QUÍMICA E MATEMÁTICA

Gabriel Moraes Reche Martins

**INVESTIGAÇÃO DA DOPAGEM ANÓDICA DE FILMES DE  $Al_2O_3$  COM ZINCO  
PELO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA (PEO)**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química pela Universidade Federal de São Carlos – (UFSCAR).

Orientação: Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino

Financiamento: Este trabalho foi desenvolvido em parte enquanto o autor era aluno de IC da UFSCar e CNPq; processo n° (Edital ProPq 001/2020). Este trabalho foi desenvolvido em parte enquanto o autor era aluno de ICT sem remuneração da UFSCar e CNPq (Edital ProPq 001/2019).

Sorocaba - SP

2023

Moraes Reche Martins, Gabriel

Investigação da dopagem anódica de filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com zinco pelo processo de Oxidação Eletrolítica a Plasma (PEO) / Gabriel Moraes Reche Martins -- 2023. 58f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Francisco Trivinho Strixino

Banca Examinadora: Giovanni Pimenta Mambrini,

Edemar Benedetti Filho

Bibliografia

1. Oxidação Eletrolítica a Plasma. 2. Anodização. 3. Tratamento de Superfícies. I. Moraes Reche Martins, Gabriel. 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



**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

**COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA - CCQL-So/CCTS**

Rod. João Leme dos Santos km 110 - SP-264, s/n - Bairro Itinga, Sorocaba/SP, CEP 18052-780

Telefone: (15) 3229-8828 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-ADP nº 8/2023/CCQL-So/CCTS

**Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso**

**Ata da Defesa Pública (GDP-TCC-ADP)**

Aos dezessete dias do mês de março de 2023, por meio de videoconferência, realizou-se a Defesa Pública do Trabalho de Conclusão de Curso do (a) estudante Gabriel Moraes Reche Martins do Curso de Licenciatura em Química - QL-So da Universidade Federal de São Carlos – *Campus Sorocaba*, devidamente matriculado na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, perante a Banca Examinadora, composta pelos Professores Francisco Trivinho Strixino, Giovanni Pimenta Mambrini e Edegar Benedetti Filho segundo o estabelecido nas Normas para apresentação de Trabalho de Conclusão do Curso.

Após a apresentação e arguições, a Banca deliberou, segundo os critérios estabelecidos nas normas supracitadas:

Nome do Docente	Função	Nota
Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino	Orientador	10,0
Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini	Membro da Banca 1	10,0
Prof. Dr. Edegar Benedetti Filho	Membro da Banca 2	10,0

Com isso, o Trabalho foi considerado Aprovado , com nota final 10,0 .

Sorocaba, 17 de março de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Trivinho Strixino, Docente**, em 17/03/2023, às 16:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Giovanni Pimenta Mambrini, Docente**, em 17/03/2023, às 16:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edegar Benedetti Filho, Docente**, em 17/03/2023, às 16:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0973264** e o código CRC **39D91531**.

**Referência:** Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.007874/2023-

21

SEI nº 0973264



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA - CCQL-So/CCTS

Rod. João Leme dos Santos km 110 - SP-264, s/n - Bairro Itinga, Sorocaba/SP, CEP 18052-780

Telefone: (15) 3229-8828 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 8/2023/CCQL-So/CCTS

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

GABRIEL MORAES RECHE MARTINS

INVESTIGAÇÃO DA DOPAGEM ANÓDICA DE FILMES DE  
AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COM ZINCO PELO PROCESSO DE OXIDAÇÃO  
ELETROLÍTICA PLASMA (PEO)

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba

Sorocaba, 17 de março de 2023

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini
Membro da Banca 2	Prof. Dr. Edegar Benedetti Filho



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Trivinho Strixino, Docente**, em 17/03/2023, às 16:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Giovanni Pimenta Mambrini, Docente**, em 17/03/2023, às 16:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edegar Benedetti Filho, Docente**, em 17/03/2023, às 16:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0973261** e o código CRC **8CCDA76F**.

*Aos meus pais e à minha irmã, pelo apoio e companheirismo durante todos os momentos.*

## AGRADECIMENTO

Aos meus pais, Amira e Márcio, e à minha irmã, Mariana, que sempre me apoiaram das mais diferentes maneiras.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino, por todas as reuniões, conselhos, ideias, conversas e paciência ao longo dos anos que desenvolvi minha pesquisa. Se eu pude terminar esse TCC com êxito, foi pela grande ajuda dele em um momento que eu estava desacreditado com a minha pesquisa.

Aos meus amigos e companheiros que ganhei na faculdade, em especial ao Victor Dubas, João Marcos e Beatriz Pedroso que me aguentaram nas diferentes disciplinas, laboratórios, trabalhos em grupo, momentos no *campus* e até nos momentos além da faculdade. Se eu consegui chegar ao final do curso sem ter um momento de grande surto, foi por causa do apoio de vocês ao longo dos anos.

Aos meus amigos que trago desde antes da faculdade, em especial ao Caio Meatto, Gustavo Henrique e Caio Petry, e aos amigos que conheci ao acaso, Gustavo Almeida e Renan Hideki, que me trouxeram grandes momentos de alegria e lazer enquanto eu me desesperava com trabalhos.

Às minhas amigas e colegas que ganhei além da faculdade, em especial à Luana Almeida por todas as conversas sobre os mais diversos assuntos e pela grande compreensão e companheirismo. Também à Hellen Gonçalves, Heloiza Arcanjo, Igor Felipe e Geovana Tavares pelas conversas e acolhimento nas diversas situações do cotidiano. Além destes, à Janaína Araújo, pelas várias conversas sobre o TCC que me motivaram e trouxeram esperança em momentos de desespero, e à Francine pelos conselhos e o grande acolhimento que recebi.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa de Superfícies e Materiais Nanoestruturados, em especial à Yasmin por todas as conversas e aprendizados ao longo das horas que ficávamos lixando amostras.

Aos professores da UFSCAR, em especial à Prof. Dra. Adriana Delgado e ao Prof. Dr. Giovanni Mambrini, pelo incentivo a frequentar as reuniões do grupo de pesquisa e eventos do PPGCM, sem dúvidas isso foi essencial para eu realizar uma IC. Também aos professores Prof. Dr. Edegar Benedetti Filho e Prof. Dr. João Batista dos Santos Junior, por todo conhecimento e conversas além da sala de aula que tive ao longo dos anos. Além destes, aos demais professores que tive durante minha formação.

À UFSCAR por todas as oportunidades e experiências que tive.

Muitíssimo obrigado.

## RESUMO

Pela demanda crescente por uma vida mais saudável, existe um grande interesse em materiais capazes de eliminar microrganismos patogênicos. Um grande número de materiais inorgânicos bactericidas é encontrado como nanopartículas metálicas e nanopartículas de óxidos metálicos como prata, ouro, cobre, óxido de titânio e óxido de zinco. Assim, nesse trabalho, pretendeu-se explorar a incorporação do óxido de zinco por meio do processo de oxidação eletrolítica à plasma em uma liga de alumínio comercial. O óxido de zinco pode ser inserido na matriz ou na superfície de diferentes materiais de diversas maneiras dependendo da aplicação de interesse. Em especial, para o tratamento de superfícies metálicas, uma abordagem que tem sido explorada é o método de anodização de metais em regime de oxidação eletrolítica à plasma (*PEO*). Foi utilizado como substrato uma liga de alumínio comercial. As soluções eletrolíticas utilizadas foram: I - Ácido oxálico e  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; II - Acetato de zinco dihidratado, EDTA Sal Dissódico  $2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; III - Ácido cítrico; IV - Ácido cítrico e Acetato de zinco dihidratado. A temperatura de trabalho foi definida como  $20\text{ }^\circ\text{C}$  e a densidade de corrente utilizada para o processo foi de  $10\text{ mA cm}^{-2}$ . As anodizações foram realizadas por meio de um processo galvanostático em um reator de anodização com camisa de vidro para banho termostatizado e encaixe para dois contra eletrodos de platina, sob agitação constante de um agitador magnético. Para verificar as propriedades morfológicas e composicionais dos óxidos formados, foram utilizadas técnicas de imagens e análises. As micrografias eletrônicas e os dados de análise composicional por meio de EDS foram obtidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura. Os resultados demonstraram para o eletrólito I, pelas curvas de anodização associadas às aparências do processo de *PEO*, que foi possível realizar o processo de *PEO* na liga de alumínio utilizada como substrato. Assim, foi possível engenhar apenas o eletrólito durante o trabalho. Para o eletrólito II, as curvas de anodização juntas da observação do processo, mostram um sistema instável para o eletrólito, isto é, que não é possível a reprodução dos fenômenos observados. Além disso, observa-se pelas curvas de anodização que não foi possível obter o processo de *PEO* para o eletrólito base. Para os eletrólitos III e IV, observando as curvas de anodização juntas da observação do processo e das micrografias frontais, é possível afirmar que houve, de maneira reprodutível e estável, a obtenção do processo *PEO* e a formação de um filme óxido poroso na superfície do substrato. No entanto, não foi possível perceber, nos pontos analisados, a incorporação do elemento Zn pelo eletrólito IV.

Palavras-chave: *PEO*; alumínio; óxido de zinco, dopagem.

## ABSTRACT

By the growing demand for a healthier life, there is a great interest in materials that can eliminate pathogenic microorganisms. A great number of inorganic bactericidal materials are found as metallic nanoparticles and nanoparticles of metallic oxides as silver, gold, copper, titanium oxide and zinc oxide. Thus, in this work, it was intended to explore the incorporation of the zinc oxide through the process of plasma electrolytic oxidation in a commercial aluminum alloy. Zinc oxide can be inserted in the matrix or in the surface of various materials by several ways depending on the application. In special, to the treatment of metallic surfaces, an approach that has been explored is the method of anodization of metals in plasma electrolytic oxidation (PEO) regime. It was used as substrate a commercial aluminum alloy. The electrolytics solutions used was: I – Oxalic acid and  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; II – Dihydrate acetate zinc, EDTA salt disodium  $2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; III – Citric acid; IV – Citric acid and Dihydrate acetate zinc. The work temperature was set as  $20\text{ }^\circ\text{C}$  and the current density used in the process was  $10\text{ mA cm}^{-2}$ . The anodizations were realized through a galvanostatic process in an anodization reactor with glass recipient for thermostatic bath and socket for two platinum counter electrodes with constant agitation by a magnetic agitator. To verify the morphological and compositional properties of formed oxides, it was used image and analysis techniques. The electronic micrographs and compositional analysis data by EDS were obtained using a scanning electron microscopy. The results demonstrated for electrolyte I, the anodization curves associated with the appearance of PEO process, was possible to realize the PEO process in aluminum alloy used as substrate. For electrolyte II, the anodization curves associated with the appearance of PEO process show an instable system for the electrolyte, that is, it's not possible the reproduction of observed phenomenon. Furthermore, it's observed by the anodization curves that it wasn't possible to obtain the PEO process for the base electrolyte. For electrolytes III and IV, observing the anodization curves with the process observation and frontal micrographs, it's possible to affirm that there was, in a reproductible and stable way, the PEO process and formation of an porous oxide film in the surface of substrate. However, it was not possible to perceive, in the analyzed points, the incorporation or doping of Zinc element by electrolyte IV.

Keywords: *PEO*; aluminum; zinc oxide; doping.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sequência ilustrando as etapas do processo de um evento spark durante o PEO.....	17
Figura 2 – Sequencia ilustrando as etapas do processo de um evento spark durante o PEO.....	19
Figura 3 – Formação do complexo Zinco(II)-EDTA com diferentes desprotonações.....	25
Figura 4 – Demonstração do tratamento de imagem.....	28
Figura 5 - Cronopotenciograma das amostras Al01_A e Al01_B para o eletrólito I.....	29
Figura 6 – Evolução do fenômeno do <i>PEO</i> , sendo: a) início dos <i>sparks</i> ; b) <i>sparks</i> e micro-arcs; e c) micro-arcs e arcs.....	30
Figura 7 - Cronopotenciograma das amostras Al02_A, Al02_B e Al02_C para o eletrólito II...31	
Figura 8 - Início do cronopotenciograma das amostras Al02_A, Al02_B e Al02_C para o eletrólito II.....	32
Figura 9 – Cronopotenciograma da amostra Al03_A para o eletrólito II.....	34
Figura 10 – Cronopotenciograma da amostra Al03_B para o eletrólito II.....	35
Figura 11 – Cronopotenciograma da amostra Al03_C para o eletrólito II.....	35
Figura 12 – Sparks e micro-arcs visualizados na amostra Al03_C durante o processo de anodização.....	36
Figura 13 – Variação da temperatura das amostras Al03_A, Al03_B e Al03_C para o eletrólito III.....	37
Figura 14 – Micrografias de MEV realizadas das amostras após a anodização utilizando o eletrólito III (Eletrólito de Ácido Cítrico 0,1 mol L <sup>-1</sup> ) (magnitude 1.000x).....	38
Figura 15 – Cronopotenciograma da amostra Al04_A para o eletrólito II.....	41
Figura 16 – Cronopotenciograma da amostra Al04_B para o eletrólito II.....	42
Figura 17 – Cronopotenciograma da amostra Al04_C para o eletrólito II.....	42
Figura 18 – Variação da temperatura das amostras Al04_A, Al04_B e Al04_C para o eletrólito IV.....	44
Figura 19 – Micrografias de MEV realizadas das amostras após a anodização utilizando o eletrólito IV (Eletrólito de Ácido Cítrico 0,1 mol L <sup>-1</sup> e Acetato de Zinco Dihidratado 0,001 mol L <sup>-1</sup> ) (magnitude 1.000x).....	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições utilizadas para anodização em regime de PEO das amostras de alumínio.....	27
Tabela 2 - Condições do eletrólito no início e ao fim do processo de anodização das amostras de alumínio para o eletrólito I.....	29
Tabela 3 - Temperaturas no início e ao fim do processo de anodização das amostras de alumínio para o eletrólito I.....	30
Tabela 4 - Condições do eletrólito no início e ao fim do processo de anodização das amostras de alumínio para o eletrólito II.....	31
Tabela 5 - Temperaturas no início e ao fim do processo de anodização das amostras de alumínio para o eletrólito II.....	33
Tabela 6 - Condições do eletrólito no início e ao fim do processo de anodização das amostras de alumínio para o eletrólito III.....	34
Tabela 7 - Valores obtidos do tratamento de imagens do MEV (1000x) ao fim do processo de anodização para o eletrólito III.....	39
Tabela 8 - Valores de EDS das micrografias superficiais das amostras relativas ao eletrólito III em percentual atômico dos elementos: Alumínio, Oxigênio, Zinco e Carbono.....	40
Tabela 9 - Condições do eletrólito no início e ao fim do processo de anodização das amostras de alumínio para o eletrólito IV.....	41
Tabela 10 - Valores obtidos do tratamento de imagens do MEV (1000x) ao fim do processo de anodização para o eletrólito IV.....	46
Tabela 11 - Valores de EDS das micrografias superficiais das amostras relativas ao eletrólito IV em percentual atômico dos elementos: Alumínio, Oxigênio, Zinco e Carbono.....	47

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Óxido de Alumínio
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6$	Ácido Oxálico
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
$\text{NH}_4\text{OH}$	Hidróxido de Amônio
PEO	Plasma Electrolytic Oxidation (Oxidação Eletrolítica à Plasma)
$\text{ZnO}$	Óxido de Zinco

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>14</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
3.1. OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA ( <i>PEO</i> ).....	14
3.2. PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO .....	19
3.3. PROPRIEDADES DO ZINCO E DO ÓXIDO DE ZINCO.....	20
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>23</b>
4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES.....	23
4.2. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS.....	23
4.2.1. Engenho dos Eletrólitos.....	23
4.3. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	25
4.3.1 Pré-Tratamento das Amostras .....	25
4.4. METODOLOGIA PARA O TRATAMENTO EM REGIME DE <i>PEO</i> .....	26
4.4.1. Equipamentos Utilizados para Anodização.....	26
4.4.2. Condições de Anodização em Regime de <i>PEO</i> .....	26
4.5. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS SUPERFÍCIES ANODIZADAS .....	27
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
5.1. ELETRÓLITO I .....	28
5.2. ELETRÓLITO II.....	30
5.3. ELETRÓLITO III.....	33
5.3.1. Análise Morfológica e Elementar.....	38
5.4. ELETRÓLITO IV .....	40
5.4.1. Análise Morfológica e Elementar.....	44
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>48</b>
<b>7. SUGESTÕES FUTURAS .....</b>	<b>48</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>49</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Pela demanda crescente por uma vida mais saudável, existe um grande interesse em materiais capazes de eliminar microrganismos patogênicos. Esses materiais podem ser usados para revestir a superfície de objetos comuns que são tocados pelas pessoas todos os dias, como maçanetas de portas, botões de elevador, embalagens de alimentos, brinquedos infantis, entre outros (TILLER *et al.*, 2001). Superfícies antibacterianas são caracterizadas principalmente como superfícies lixiviantes com efeitos sistêmicos e superfícies não-lixiviantes que matam localmente a bactéria. A primeira é normalmente menos desejada, devido a sua potencial toxicidade de agentes lixiviados e a necessidade de reposição desses agentes para efeitos a longo prazo. A possibilidade de matar bactérias por processos físicos se tornam desejadas, como por exemplo, estruturas afinadas de materiais baseados em grafeno que podem induzir um estresse na membrana de bactérias. Sendo assim, ações bactericidas ao contato sem o uso de agentes químicos é preferível pela simplicidade e um menor efeito negativo (WANG *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2010; LIN *et al.*, 2018).

Revestimentos bactericidas podem ser preparados por impregnação, adsorção ou ligação covalente de agentes bactericidas ao objeto desejado. Diferentes metodologias foram propostas para preparar revestimentos antimicrobianos não-lixiviantes, mas na maioria dos casos, eles necessitam de procedimentos de várias etapas e são específicos para certas químicas de superfície (FERREIRA e ZUMBUEHL, 2009; BOTEQUIM *et al.*, 2012). Um grande número de materiais inorgânicos bactericidas é encontrado como nanopartículas metálicas e nanopartículas de óxidos metálicos como prata, ouro, cobre, óxido de titânio e óxido de zinco.

Para esses propósitos, o óxido de zinco pode ser inserido na matriz ou na superfície de diferentes materiais de diversas maneiras dependendo da aplicação de interesse. No caso onde se deseja seus efeitos bactericidas e fotocatalisadores, podem-se utilizar diferentes metodologias de tratamento de superfícies para o depósito do óxido de zinco sobre superfícies de diversas naturezas (metálicas, cerâmicas ou poliméricas). Em especial, para o tratamento de superfícies metálicas, uma abordagem que tem sido explorada é o método de anodização de metais em regime de plasma eletrolítico. Por meio dessa técnica é possível incorporar à superfície do metal diferentes elementos da tabela periódica de forma a criar uma arquitetura de revestimento cerâmico com propriedades desejadas. Esta técnica, em princípio, pode ser aplicada a qualquer tipo de superfície metálica. É uma metodologia barata que não requer um aparato experimental muito dispendioso e pode ser executado em temperaturas próximas à temperatura ambiente, na qual o objeto metálico pode ter formato geométrico complexo. Um

revestimento de óxido cristalino fortemente aderido sobre esse objeto será formado em toda a superfície exposta durante tratamento.

## 2. OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo geral explorar a incorporação do elemento zinco por meio do processo de oxidação eletrolítica à plasma em uma liga de alumínio comercial. Assim, como objetivos gerais, foi proposta a obtenção dos cronopotenciogramas relacionados ao processo de PEO e a obtenção de dados relacionados à morfologia e composição do substrato.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão são apresentadas informações pertinentes ao estudo do fenômeno de anodização envolvido no processo de *PEO* sobre o alumínio. Também são apresentadas informações relevantes sobre os óxidos anódicos preparados a partir de metais-válvulas, além das propriedades relacionadas aos óxidos de alumínio ( $Al_2O_3$ ) e de zinco (ZnO).

### 3.1. OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA (*PEO*)

O processo de Oxidação Eletrolítica a Plasma pode ser encontrado, atualmente, na literatura como *PEO* (*Plasma Electrolytic Oxidation*) (SIMCHEN *et al.*, 2020), no entanto, também referem-se ao mesmo fenômeno os termos: *micro-arc oxidation* (*MAO*) (HAN *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2020; YAO *et al.*, 2022); *anodic spark deposition* (*ASD*) (CHIESA *et al.*, 2018; KALUDEROVIC *et al.*, 2016; SONG *et al.*, 2009); *plasma chemical oxidation* (*PCO*) (DIEFENBECK *et al.*, 2011; KRANZ *et al.*, 2019; ROSEMANN *et al.*, 2013); e *anodic oxidation by spark discharge* (*ANOF*) (KRYSMANN *et al.*, 1984; PATCAS e KRYSMANN, 2007).

Partindo de um substrato metálico, utiliza-se a técnica para produzir um revestimento óxido na superfície do material (YEROKHIN *et al.*, 1999). Esse filme óxido, que pode ser caracterizado por diferentes metodologias, apresenta porosidade e pode ter a adição (dopagem) de diferentes partículas dependendo do eletrólito utilizado (LU *et al.*, 2016).

Na literatura é possível encontrar os metais utilizados na técnica de *PEO*, isto é, não são todos os metais que são propícios a desenvolver o processo de *PEO* de forma adequada (MOHEDANO *et al.*, 2018. TRIVINHO-STRIXINO *et al.*, 2017). Destacam-se o alumínio (SIEBER *et al.*, 2014; SIEBER *et al.*, 2018; ARRABAL *et al.*, 2015; BABAEI *et al.*, 2020), titânio (YEROKHIN *et al.*, 2000; YEROKHIN *et al.*, 2002; MOLAEI *et al.*, 2021; FATTAH-ALHOSSEINI *et al.*, 2020), nióbio (SOWA *et al.*, 2014; PEREIRA *et al.*, 2018; BABAEI *et*

*al.*, 2020), magnésio (DARBAND *et al.*, 2017; SRINIVASAN *et al.*, 2009) e zircônio (MATYKINA *et al.*, 2010; ATTARZADEH e RAMANA, 2021). No entanto, vale ressaltar que existem outros metais que são encontrados trabalhos descrevendo o processo, como o tântalo e háfnio (SOWA *et al.*, 2013; STOJADINOVIC *et al.*, 2018; STOJADINOVIC *et al.*, 2017).

A técnica de *PEO* frente aos diferentes materiais é algo que ainda é estudado. O intuito é aplicar essa técnica versátil para diferentes objetivos (de acordo com o material usado). Um exemplo disso são os trabalhos utilizando um substrato de ferro (WANG *et al.*, 2016) que, normalmente, utilizando condições de *PEO* comuns aos metais citados anteriormente, são poucos favoráveis à técnica. Ainda, é possível pensar na viabilidade econômica quando comparado a outras técnicas de tratamento de superfícies nas quais são demandadas altas temperaturas para conversão dos precursores em aditivos cerâmicos cristalinos aderidos ao substrato (CLYNE e TROUGHTON, 2018).

Os objetivos do uso da técnica para formação de um filme óxido poroso nas superfícies porosas são bem variados. Como Simchen *et al.* (2020) mostram, na literatura é possível encontrar aplicações como: proteção à corrosão e desgaste (SIEBER *et al.*, 2018); melhora de isolamento térmico (CURRAN *et al.*, 2007); melhora de propriedades térmicas e ópticas (YAO *et al.*, 2014); disponibilidade de uso médico (WANG *et al.*, 2015); e até mesmo para uma proposta decorativa (WANG *et al.*, 2017).

De acordo com Simchen *et al.* (2020) e Rokosz *et al.* (2018), o fenômeno de *PEO* foi observado pela primeira vez em 1880 por Sluginov em “*On luminous phenomenon, observed in liquids during electrolysis*”, no entanto, não foi possível encontrar a publicação citada em ambos os trabalhos. Por outro lado, Braun, em 1898, publica a observação do fenômeno em um substrato de alumínio descrevendo como uma luz branca ou vermelho-amarelada que aparece na superfície do eletrodo, podendo cobri-lo totalmente (BRAUN, 1898).

Já os trabalhos de revisão sobre o tópico abordam a fundamentação teórica sobre o assunto e o desenvolvimento atual frente aos diferentes campos de aplicação, como material do substrato, propriedades tecnológicas, características do fenômeno e incorporação de partículas (BABAEI *et al.*, 2020; CHIESA *et al.*, 2018; CLYNE e TROUGHTON, 2018; FATTAH-ALHOSSEINI *et al.*, 2020; LU *et al.*, 2016; TRIVINHO-STRIXINO *et al.*, 2017).

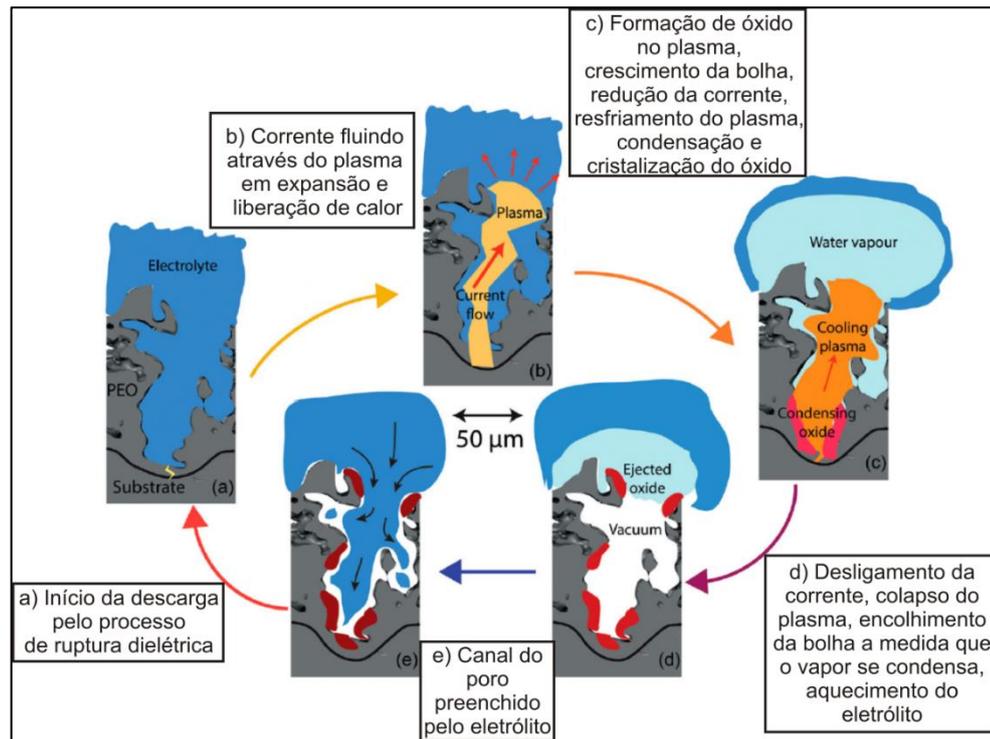
Pensando no fenômeno, os metais citados nesse capítulo, ao serem polarizados anodicamente em um eletrólito sob um alto campo elétrico, formam um filme fino passivo (resultado da presença do oxigênio) (YEROKHIN *et al.*, 1999). Para facilitar as leituras seguintes, é válido ressaltar que esses metais recebem, na literatura, o nome de metais-válvula, por conta de o fenômeno ser observado apenas em um sentido de polarização (semelhante ao

funcionamento de uma válvula). Durante o processo ocorre o espessamento do filme óxido, até um ponto crítico em que ocorre a ruptura dielétrica do óxido (ROKOSZ *et al.*, 2018). Essa ruptura dielétrica gera um estado de plasma que torna o substrato em um composto que inclui o oxigênio e os componentes do eletrólito (SIMCHEN *et al.*, 2020). Ainda, seguindo Rokosz *et al.* (2018), Simchen *et al.* (2020) e Yerokhin *et al.* (1999), temos que a ruptura dielétrica é seguida por um novo processo de construção do óxido, ocasionando uma variação do potencial ao longo do processo, uma vez que ocorre os eventos de espessamento (aumento do potencial) e ruptura (diminuição do potencial) do filme óxido.

O processo em si pode ser caracterizado pelas micro descargas elétricas na superfície do metal acompanhadas da evolução de gases e aumento da temperatura (LEACH e PEARSON, 1988). Essas descargas liberam energia que é então dissipada na forma de calor e luz por meio de descargas elétricas de alta energia térmica e de curto tempo vida distribuídas por toda a superfície em tratamento. Devido às características dessa descarga e das condições de sua ocorrência, diversas denominações podem surgir de acordo com as suas características: *glow*, *spark*, corona, micro descarga, micro arco ou arco (YEROKHIN *et al.*, 2003; MAXIMOV e KHLUSTOVA, 2007; BENDAOU *et al.*, 2008). A descarga mais observada no *PEO* é a do tipo *spark*, dando origem aos outros nomes citados para o processo.

Em um trabalho recente (CLYNE e TROUGHTON, 2018), os autores trazem uma ilustração didática que auxilia a compreensão do fenômeno em escala menor, dentro de um poro originado pela ruptura dielétrica (Figura 1). O fenômeno de ruptura, e alguns aspectos envolvidos, podem ser identificados no esquema da figura através de uma sequência de múltiplos processos subjacentes.

Figura 1 – Sequência ilustrando as etapas do processo de um evento *spark* durante o *PEO*.



Fonte: Adaptado de CLYNE e TROUGHTON (2018).

No início, o chamado tempo de incubação é a etapa que descreve o tempo necessário para o eletrólito preencher o canal do poro recém-formado logo após um evento de descarga ocorrer. Esse tempo se estenderá com o aumento da espessura do revestimento. O substrato metálico é progressivamente consumido no local da descarga (por evaporação dentro do plasma) juntamente com a formação do óxido expelido nas vizinhanças. Como o óxido normalmente ocupa um volume maior que o metal (em parte por conta da alta porosidade), a interface metal/óxido se move na direção do interior do substrato que está sendo consumido, enquanto que as novas superfícies formadas são projetadas na direção do eletrólito. O tempo de vida de uma cascata de eventos de *sparks* é presumivelmente terminado quando material suficiente de óxido foi formado no sítio de modo a aumentar a resistência elétrica local com magnitude acima de seus vizinhos mais próximos (CLYNE e TROUGHTON, 2018).

A taxa de formação do filme anódico, para o caso de metais válvula, é determinada por um mecanismo de alto campo (PARKHUTIK *et al.*, 1992), o que significa que a migração de íons para a interface do processo e através do óxido sendo formado depende fundamentalmente da força do campo elétrico e das condições físico-químicas do eletrólito, sendo uma etapa importante na reação de oxirredução que resulta na formação e nas características do revestimento. Como consequência, é possível observar um crescimento contínuo da espessura do filme de óxido barreira quando o potencial de eletrodo se encontra em regime galvanostático.

Durante essa formação regular do óxido, impurezas encontradas no eletrólito podem ser transportadas para dentro da camada de óxido e, ainda durante o crescimento do filme, podem ser incorporadas à sua rede cristalina. De acordo com alguns autores (ALBELLA *et al.*, 1987; LEACH e PEARSON, 1984), a incorporação de íons proveniente da solução eletrolítica e a capacidade de liberação de elétrons são, nestes modelos, os fatores que resultam na ruptura da camada de óxido. A adsorção e incorporação de ânions presentes na solução aquosa do eletrólito terá prioridade no caso de eletrodos polarizados positivamente e causará competição com os ânions  $\text{OH}^-$  provenientes da eletrólise da água. A denominação desse processo dentro do *PEO* chama-se dopagem anódica e é o método pelo qual as propriedades do filme de óxido formado são modificadas pela adição de sais dopantes provenientes de eletrólito especificamente engenhado para tal propósito (TRIVINHO-STRIXINO *et al.*, 2008; SANTOS *et al.*, 2013).

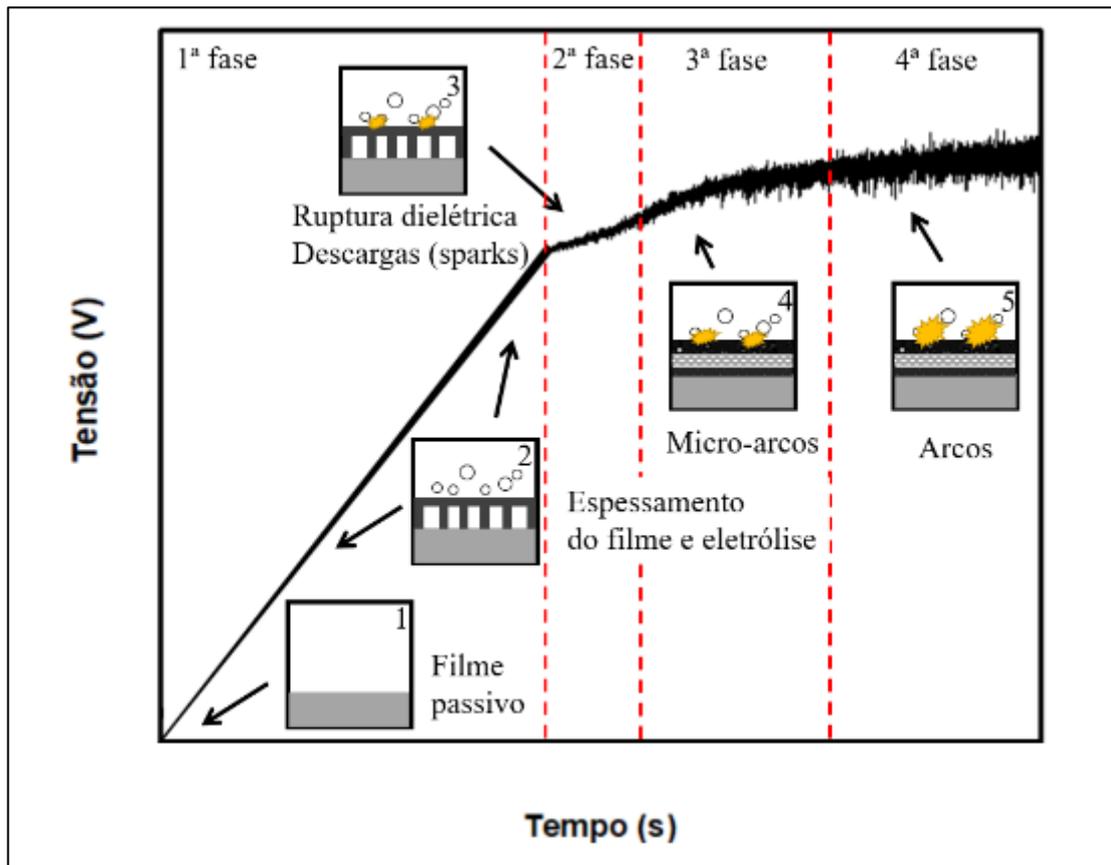
Uma possibilidade do uso do método de *PEO* é a dopagem do filme de óxido anódico formado com elementos químicos específicos ou com a incorporação de substâncias ou íons e partículas de interesse, conforme estudos recentes têm reportado (STOJADINOVIC *et al.*, 2016, 2017, 2017, 2018; TRIVINHO-STRIXINO *et al.*, 2011). Entre esses estudos, a solubilização de complexos salinos aniônicos contendo o elemento de interesse tem sido pouco estudada, inclusive estudos que demonstram esforço na engenharia do eletrólito para aumentar a eficiência de incorporação da espécie de interesse no revestimento formado.

Um componente importante do processo de *PEO* é a solução eletrolítica. Ela aparece na literatura em condições ácidas e básicas (SIKDAR *et al.*, 2021). Assim, as propriedades do eletrólito como condutividade, pH, composição e temperatura são parâmetros que podem influenciar a morfologia e composição do óxido anódico formado (WANG *et al.*, 2009). A densidade de corrente (galvanostático) ou de potencial (potenciostático) também influencia a formação do óxido anódico, podendo alterar propriedades do filme óxido obtido (QUINTERO *et al.*, 2019).

O *PEO* ocorre com a anodização acima da tensão de ruptura dielétrica do metal. Utilizando o modo galvanostático, isto é, quando se varia a densidade de corrente na célula eletroquímica, é possível observar a oscilação do potencial durante o tempo de anodização (TRIVINHO-STRIXINO *et al.*, 2017).

Assim, é possível dividir o processo em 4 fases distintas (YEROKHIN *et al.*, 1999). Pissolitto (2021) traz uma figura que auxilia a compreensão dessas fases dentro de um cronopotenciograma típico do processo (Figura 2).

Figura 2 – Sequencia ilustrando as etapas do processo de um evento *spark* durante o *PEO*.



Fonte: Extraído de (PISSOLITTO, 2021).

A primeira fase é o aumento constante do potencial sem a presença de *sparks*, em que ocorre a formação do filme passivo. A segunda fase inicia com a ruptura dielétrica, ocasionando *sparks* (em baixa frequência), uma diminuição na taxa de aumento de potencial e a oscilação do potencial em baixa amplitude, acompanhando o aumento médio do potencial. Na terceira fase ocorre a estabilização do potencial, isto é, não é possível identificar um aumento significativo no potencial médio (ainda em oscilação), as oscilações de potencial possuem uma amplitude maior e os *sparks* ocorrem com maior frequência e intensidade, recebendo o nome de micro arcos. Na quarta fase, a única diferença para fase anterior é a maior intensidade dos *sparks* e micro arcos, podendo ser observados arcos.

### 3.2. PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO

A síntese por anodização em baixo campo ou *PEO* resultam em óxidos anódicos de características e propriedades distintas.

A alumina anódica nanoporosa (NAA), por exemplo, apresenta aplicações em diferentes áreas tecnológicas como sensores (TABRIZI *et al.*, 2020), baterias (SHARMA, 2016), materiais biocompatíveis (DAVOODI *et al.*, 2020), liberação controlada de

medicamentos (*drug delivery*) (KAPRUWAN *et al.*, 2020) e fotocatalisadores (LIU *et al.*, 2019). A sua principal característica é alta organização e homogeneidade dos poros em sua superfície e é obtida pela anodização comum em baixo campo.

Por outro lado, o processo de *PEO* gera óxidos anódicos microestruturados, não auto organizados, isto é, são formados filmes óxidos porosos, com variação de diâmetro de poros e uma distribuição heterogênea. Além disso, ainda é possível identificar rupturas e ranhuras decorrentes do processo altamente energético do plasma.

Mesmo assim é possível obter propriedades que trazem benefícios para a síntese do filme óxido. É possível citar as propriedades como resistência à corrosão e ao desgaste, resistência térmica e até a biocompatibilidade para outros usos (AGUREEV *et al.*, 2018).

### 3.3. PROPRIEDADES DO ZINCO E DO ÓXIDO DE ZINCO

O zinco possui diferentes papéis no sistema biológico de mamíferos, incluindo o sistema imunológico e na recuperação de ferimentos. Relacionando-se diretamente no metabolismo ósseo, o zinco estimula a formação óssea de humanos e outros animais (HWANG e CHLOE, 2019). Sendo um oligoelemento, é um elemento presente é um elemento essencial para os seres humanos e é o segundo mais abundante metal de transição no corpo humano (LI *et al.*, 2014; SHENG *et al.*, 2019) e sem ele, diversas enzimas (SHERRY *et al.*, 2005) como anidrase carbônica (SUPURAN, 2018), carboxipeptidase (HARRIS *et al.*, 2000) e álcool desidrogenase (CRICHTON, 2019) se tornam inativas (SIDDIQI *et al.*, 2018). Outros elementos da mesma família, que possuem a mesma configuração eletrônica, como o cádmio e mercúrio, por outro lado, são tóxicos (SIDDIQI *et al.*, 2018).

Ele é considerado um metal biodegradável, isto é, pode ser degradado dentro do corpo humano por meio de processos enzimáticos ou no meio ambiente de formas naturais (VENEZUELA e DARGUSCH, 2019). Além disso, também pode ser bioabsorvido pelo corpo, evitando a permanência de resíduos nocivos provenientes de processos enzimáticos. Íons de zinco podem afetar o corpo e, principalmente, o esqueleto, atuando como um substituinte catiônico junto da hidroxiapatita, diminuindo os efeitos da osteoporose (HWANG e CHLOE, 2019). Esta é uma das razões desse elemento químico ser muito utilizado em matrizes metálicas para bioimplantes.

Para uma substância ser utilizada de forma segura, visando o consumo humano, é necessário possuir as seguintes propriedades: deve ser atóxica; não deve reagir com o alimento ou a embalagem; deve ter um gosto bom ou ser insípida; e não deve ter um cheiro desagradável. As nanopartículas de óxido de zinco cumprem esses requisitos demonstrando uma grande

aplicabilidade em áreas da indústria alimentícia e farmacêutica (SIDDIQI *et al.*, 2018). O óxido de zinco é classificado como seguro pela US Food and Drug Administration (21CFR 182.8991) e, pela União Europeia, tem uma classificação de perigoso para o meio ambiente (R50-53), isto é, é considerado ecotóxico (SIDDIQI *et al.*, 2018; ROMAÑA *et al.*, 2002).

Com o aumento do número de bactérias resistentes a antibióticos, a reincidência de infecções anteriormente mortais e o surgimento de novas infecções (ANUJ *et al.*, 2019), faz-se necessário o estudo de novos materiais que possam atuar como agentes bactericidas em diferentes áreas, como na área alimentícia, na preservação e armazenamento de alimentos. A indústria de alimentos envolve vários aspectos em que a ciência dos materiais pode atuar (HE e HWANG, 2016). Nesse ramo, a busca de materiais com revestimentos ativos utilizados como armazenamento de alimentos tem sido alvo de constantes pesquisas, por exemplo, revestimentos contendo substâncias ativas e com propriedades bactericidas têm sido extensivamente desenvolvidos (FRANZ *et al.*, 2018). Entre as substâncias bactericidas, o ZnO tem surgido na indústria de alimentos como uma ferramenta muito eficiente para prevenir a proliferação de diversos agentes patogênicos.

Agentes antimicrobiais podem inibir o crescimento microbial através de diversas formas como, por exemplo: afetando a estrutura proteica ou por desnaturação, modificando as membranas de proteínas ou lipídios, bloqueando a síntese de componentes da parede celular, impedindo a replicação, transcrição e ácidos nucleicos e perturbando o metabolismo celular (KHANEGHAH *et al.*, 2018). Em geral, esses agentes podem atuar diretamente quando em contato com o alimento, e dessa forma diversas tecnologias são desenvolvidas para inseri-los em frascos de armazenamento (KHANEGHAH *et al.*, 2018).

O ZnO é encontrado em diversas dessas tecnologias, mas de uma maneira geral, devido ao seu caráter inorgânico, ele é frequentemente mais utilizado na superfície de plásticos e géis que podem conter o alimento (KHANEGHAH *et al.*, 2018; CHAWLA *et al.*, 2019). É possível também encontrar alguns trabalhos na literatura descrevendo a utilização do ZnO na dopagem de superfícies metálicas devido ao seu potencial bactericida (SHENG *et al.*, 2019; STOJADINOVIC *et al.*, 2016).

É importante ressaltar o papel do elemento zinco e a necessidade de superfícies antivirais, uma vez que infecções de uma série de vírus podem ocorrer em uma taxa acelerada e as propriedades bactericidas não são aplicadas na cápsula proteica, diferentemente de uma membrana celular, ocasionando sua inativação. O papel promissor do zinco no combate à vírus (como o Herpes simplex ou HSV) e a evolução na síntese e modificação de nanopartículas para a seleção de alvos biológicos, direcionaram pesquisadores na investigação de fatores que afetam

o potencial antiviral de nanopartículas de zinco (FAROUK e SHEBL, 2018; READ *et al.*, 2017; MISHR *et al.*, 2011; DUGGAL *et al.*, 2017; ANTOINE *et al.*, 2012; WEI *et al.*, 2012; ARENS e TRAVIS, 2000).

Ainda, encontra-se trabalhos indicando uma possível aplicação virostática de sais de zinco e micro-nano estruturas de ZnO que possuem a capacidade de “prender” eficientemente o vírion, isto é, ocorre uma interação entre a estrutura e a cápsula proteica que inibe a ligação da mesma na membrana celular, prevenindo a infecção de células do corpo, entre eles, o HSV (MISHRA *et al.*, 2011) e o CHIKV (KUMAR *et al.*, 2018). Encontra-se também trabalhos indicando a inibição do H1N1 Influenza com nanopartículas de ZnO, após a contaminação de células (GHAFARI *et al.*, 2019).

Por outro lado, o óxido de zinco é um semicondutor do tipo n com um amplo bandgap (3,37 eV), uma alta energia de ligação (60 MeV) e seu mecanismo como fotocatalisador heterogêneo é semelhante ao de TiO<sub>2</sub> (STOJADINOVIC *et al.*, 2016). Por essa razão, o ZnO é também um ótimo candidato para ser utilizado em células solares, diodos emissão de luz (LEDs) nas regiões do azul e do UV, detectores fotocondutivos, transdutores piezoelétricos e fotocatalisadores heterogêneos (STOJADINOVIC *et al.*, 2015). Por ser um elemento mais barato que o TiO<sub>2</sub>, seu uso como fotocatalisador heterogêneo apresenta vantagens econômicas.

São diversas as aplicações encontradas na literatura que empregam a metodologia de oxidação eletrolítica à plasma. É possível encontrar processos que descrevem a obtenção de revestimentos com propriedades magnéticas, superfícies com atividade catalítica e revestimentos bioativos (CLYNE e TROUGHTON, 2018). Recentemente, a técnica de PEO tem sido utilizada para fabricação de materiais com camadas superficiais catalíticas ativas sobre alumínio, titânio, magnésio e suas ligas (RUDNEV *et al.*, 2016). Em particular, o método permite a fabricação de camadas de óxido contendo  $\gamma$ - e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>x</sub>, VO<sub>x</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, ZnO ou suas misturas sobre metais autos passivantes (YEROKHIN *et al.*, 1999; CLYNE e TROUGHTON, 2018; MAXIMOV e KHLUSTOVA, 2007). Essas camadas ativas produzidas por PEO podem ser utilização para a fabricação de substratos contendo espécies cataliticamente ativas. Encontra-se na literatura grande número de publicações utilizando o método como alternativa para obtenção de revestimentos em materiais que podem ser utilizados em catálise heterogênea como a fotocatalise (RUDNEV *et al.*, 2016). Muitos trabalhos descrevem a utilização de revestimentos obtidos por PEO sobre titânio para aplicação em fotocatalise em processos de degradação de diferentes poluentes orgânicos. No entanto, também são encontrados esforços para obtenção de materiais para catálise heterogênea em sistema de

fase líquida e gasosa, ou em eletrocatalise utilizando ainda outros metais (RUDNEV *et al.*, 2016).

No caso do óxido de zinco são pouquíssimos os trabalhos que descrevem a obtenção desse semicondutor utilizando a técnica de PEO e seu uso em fotocatalise heterogênea (STOJADINOVIC *et al.*, 2016). No entanto, existem alguns trabalhos que relatam a obtenção do semicondutor utilizando outras técnicas derivadas de processos de tratamento de superfícies por plasma diferentes do PEO (MURALI e SOHN, 2018) ou outras rotas sintéticas (MAZABUEL-COLLAZOS e RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2018).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Foram utilizados como reagentes: Hidróxido de Amônio P.A. ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , *Synth*); Ácido Oxálico P.A. ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , *Synth*); Acetato de Zinco Dihidratado P.A. ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Sigma-Aldrich*); EDTA Sal Dissódico Dihidratado P.A. ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Neon*); Ácido Cítrico P.A. ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , *Synth*).

As soluções eletrolíticas preparadas foram:

I - Ácido oxálico  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ;

II - Acetato de zinco dihidratado  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ; EDTA Sal Dissódico  $2\text{H}_2\text{O}$   $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ;

III - Ácido cítrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ;

IV - Ácido cítrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; Acetato de zinco dihidratado  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 4.2. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Todas as vidrarias utilizadas para o preparo das soluções eletrolíticas foram imersas em solução sulfonítrica antes da realização dos procedimentos. Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada (*Osmose Reversa Gehaka 10LX*).

Foram observadas a estabilidade da solução, o pH e a condutividade das soluções eletrolíticas antes e após as anodizações sob regime de PEO.

Os valores de pH e condutividade iônica do eletrólitos foram mensurados utilizando um pHmetro (*Tecnal TEC-5*) e um condutivímetro (*Gehaka CG2000*) antes e após o processo de anodização.

#### 4.2.1. Engenho dos Eletrólitos

Para obtenção do processo de PEO, é possível encontrar na literatura, além de condições relacionadas à temperatura e densidade de corrente, condições relacionadas a composição do eletrólito. Isto é, é necessário fazer um engenho do eletrólito para obter, preferencialmente, uma solução básica e, caso seja de interesse a incorporação de partículas no óxido, que contenha componentes aniônicos. No entanto, é pouco reportada em artigos a etapa do engenho do eletrólito, gerando uma dificuldade de estimar previamente as condições e fatores que podem influenciar para uma não obtenção do processo.

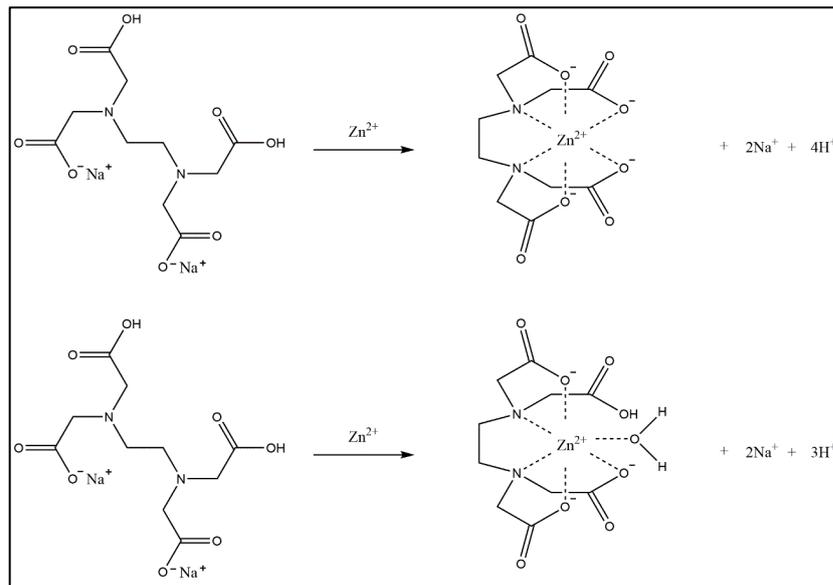
Assim, foi utilizado inicialmente um eletrólito já conhecido e disponível na literatura (MENCK, 2019) como base para o estudo e desenvolvimento dos demais eletrólitos (Eletrólito I).

Seguindo o planejamento realizado para o estudo do eletrólito, foi utilizado um eletrólito contendo os íons  $Zn^{2+}$  junto ao complexante EDTA, no intuito de se obter um complexo aniônico (Eletrólito II).

Baseado no eletrólito conhecido para condição básica para o PEO em alumínio, foi pensada como ponto inicial do engenho do eletrólito uma solução de  $NH_4OH$ . Uma vez que estava sendo utilizado  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  como fonte de íons  $Zn^{2+}$ , considerando o ambiente básico, era esperada a precipitação de  $Zn(OH)_2$ . Com isso, ao se adicionar o acetato de zinco ao eletrólito base, foi possível observar a formação de um precipitado branco, isto é, a formação de  $Zn(OH)_2$ .

Sendo assim, se pensou no uso de um agente complexante para estabilização do íon. Sabendo da condição fortemente básica do eletrólito, foi considerado o uso de EDTA para complexação, uma vez que o mesmo se encontra mais desprotonado em ambientes básicos. Foi utilizado o EDTA Sal Dissódico e, uma vez que uma molécula de EDTA se encontra com três a quatro prótons desprotonados em uma solução com pH maior que 10, sabendo da complexação metal-EDTA e buscando a estabilização do íon  $Zn^{2+}$ , se esperou obter um complexo metálico aniônico. Uma vez que a constante de formação de um complexo metal-EDTA de  $Zn^{2+}$  é maior que a constante de formação de um complexo metal-EDTA de  $Na^+$ , considerou-se que a maior parte do zinco fosse complexada de acordo com o esquema (Figura 3).

Figura 3 – Formação do complexo Zinco(II)-EDTA com diferentes desprotonações.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido aos resultados que serão discutidos posteriormente, foi feito o estudo de soluções contendo complexantes ácidos (Eletrólito III e IV), como o ácido cítrico, que já foram apresentados na literatura ao incorporar nanopartículas de prata (SANTOS *et al.*, 2019) em óxido de alumínio obtido pelo processo de *PEO*.

#### 4.3. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de alumínio utilizadas para a síntese dos filmes anódicos foram preparadas a partir de uma placa de alumínio comercial de pureza 98,7%. Suas dimensões eram de 1,3 cm × 0,5 cm × 0,2 cm.

##### 4.3.1 Pré-Tratamento das Amostras

A liga de alumínio comercial (97,8%) sofreu um pré-tratamento que constituiu em um polimento mecânico com uma lixa d'água de granulometria #600 seguida de uma lixa d'água de granulometria #1200. As faces foram polidas nas direções horizontais e verticais por aproximadamente 2 minutos, assim obtendo uma uniformidade da superfície da amostra e a remoção de irregularidades.

O polimento foi iniciado seguindo a direção de maior comprimento da amostra com a lixa d'água de granulometria #600, seguido do polimento com a lixa d'água de granulometria #1200 na direção de menor comprimento. O processo foi feito em todas as faces da amostra. As amostras foram limpas em água deionizada e secadas ao ar atmosférico.

#### 4.4. METODOLOGIA PARA O TRATAMENTO EM REGIME DE *PEO*

As anodizações foram realizadas por meio de um processo galvanostático em um reator de anodização com camisa de vidro para banho termostaticado e encaixe para dois contra eletrodos de platina, sob agitação constante de um agitador magnético. As vidrarias, a barra magnética e os contra eletrodos de platina foram imersos em solução sulfonítrica antes do início do procedimento.

Foram imersas, nas soluções eletrolíticas, regiões das amostras com área de 10,00 ( $\pm 0,01$ ) mm x 5,00 ( $\pm 0,01$ ) mm x 2,00 ( $\pm 0,01$ ) mm. Após definir a área de anodização de interesse, com o auxílio do paquímetro digital (*Starrett*), foi feito o isolamento da haste metálica e da parte que não é de interesse das amostras utilizando uma fita de Teflon. Assim, todas as amostras tiveram uma área superficial de anodização de 1,500 ( $\pm 0,03$ ) cm<sup>2</sup>.

##### 4.4.1. Equipamentos Utilizados para Anodização

Foi utilizada uma fonte de potencial (*Keithley 2410 1100 V Source Meter*), para obtenção de uma corrente constante, acoplada a um divisor de potencial (1:1000) e sonda de alto potencial (*Tektronik P6015A*) e um sistema de aquisição de dados (*E-corder 410 Edaq-Q*) associado ao *software E-chart*.

##### 4.4.2. Condições de Anodização em Regime de *PEO*

Para as anodizações realizadas, foram consideradas, além da checagem do pH e condutividade para garantia de reprodutibilidade, a temperatura da solução para anodização, tempo de anodização e densidade de corrente utilizada na anodização.

É importante ressaltar que um valor de corrente constante foi inserido na fonte de potencial e o valor de temperatura é o valor utilizado no banho termostaticado.

Assim, as condições de anodização estão expostas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições utilizadas para anodização em regime de *PEO* das amostras de alumínio.

<b>Solução</b>	<b>Densidade de Corrente (mA cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Temperatura Inicial (°C)</b>	<b>Tempo de Anodização (Minutos)</b>
I	10,0 ± 0,1	10,0 ± 0,5	60
II	10,0 ± 0,1	10,0 ± 0,5	60
III	10,0 ± 0,1	20,0 ± 0,5	60
IV	10,0 ± 0,1	20,0 ± 0,5	60

Fonte: Elaborada pelo autor.

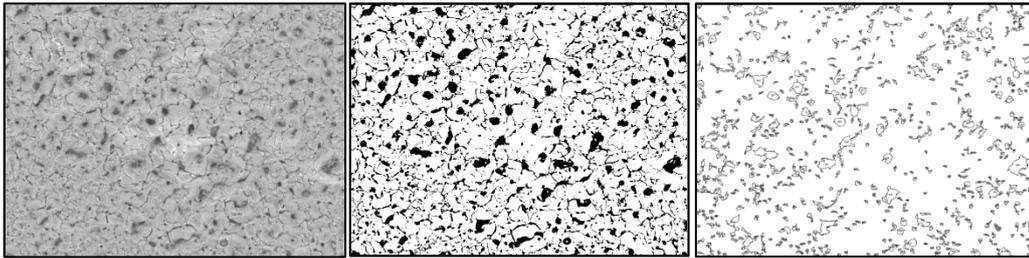
#### 4.5. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS SUPERFÍCIES ANODIZADAS

Para verificar as propriedades morfológicas e composicionais dos óxidos formados, foram utilizadas técnicas de imagens e análises. As micrografias eletrônicas e os dados de análise composicional por meio de EDS foram obtidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (*MEV/EDS*) (*Hitachi TM3000*) em uma tensão de 15 kV, utilizando regiões distintas em cada amostra, nas seguintes magnitudes: 100x; 500x; 1000x; 1500x; 2000x; 2500x e 3000x. Assim, optou-se por realizar o tratamento de imagens nos pontos referentes a magnitude de 1000x.

As micrografias frontais foram tratadas com o uso do software *ImageJ*®, buscando melhorar a visualização e a contagem de poros, assim como dimensionar a área individual e total dos poros distribuídos pela superfície. Por meio das micrografias e do tratamento de imagem, foram investigadas a densidade de poro e a porosidade da superfície das amostras.

É importante destacar como é feita a análise das micrografias obtidas. Partindo de uma micrografia base, é feita a binarização dessa figura em cores de branco e preto (de acordo com o discernimento do observador, portanto ocorre de maneira arbitrária a fim de se minimizar ruídos). Após essa binarização, são definidos de forma arbitrária e padronizada para as demais micrografias valores máximos e mínimos das áreas e valores de excentricidades. Essas áreas filtradas são chamadas de poros para o presente trabalho (Figura 4).

Figura 4 - Demonstração do tratamento de imagem.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Densidade de Poros foi calculada conforme a Equação 1, em que  $\rho_P$  é a densidade de poros por unidade de área da micrografia,  $n$  é o número de poros identificados na micrografia da superfície anodizada e  $s$  é a área total da micrografia da superfície anodizada.

$$\rho_P = \frac{n}{s} \quad \text{Equação 1}$$

Por sua vez, a Porosidade da Superfície foi calculada conforme a Equação 2, em que  $P_s$  é a porosidade percentual da micrografia,  $A_P$  é a somatória das áreas individuais dos poros da micrografia e  $s$  é a área total da micrografia da superfície anodizada.

$$P_s = \frac{A_P}{s} \cdot 100\% \quad \text{Equação 2}$$

É importante definir que o conceito de porosidade nesse trabalho está associado às análises feitas no tratamento de imagem. O conceito físico de porosidade se relaciona com a ideia de volume, no entanto, por se tratar de micrografias frontais, aqui se utiliza a ideia de área superficial.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos de forma individual em relação aos eletrólitos estudados. Serão apresentadas as condições iniciais e finais de pH e condução iônica de cada eletrólito, de forma individual por amostra. É importante ressaltar que estará sendo apresentada as temperaturas em que a análise do eletrólito foi realizada (antes e após o processo de *PEO*) e não a temperatura relativa ao processo de anodização. Também irão ser abordados os valores de temperatura iniciais e finais de cada processo. Também serão apresentados os cronopotenciogramas obtidos e as micrografias frontais das amostras que foram possíveis realizar com sucesso o processo de *PEO*.

### 5.1. ELETRÓLITO I

Os valores de pH e condução iônica para o eletrólito de ácido oxálico  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NH}_4\text{OH } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$  são mostrados na Tabela 2.

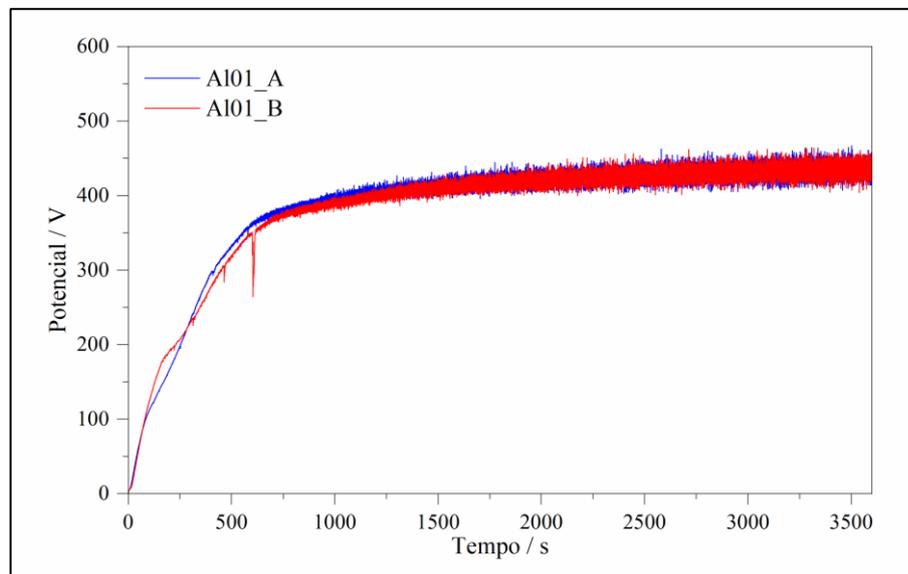
Tabela 2 - Condições do eletrólito no início e ao fim do processo de anodização das amostras de alumínio para o eletrólito I.

Amostra	Condutividade	Condutividade	pH Inicial	pH Final	Temperatura	Temperatura
	Iônica Inicial ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Iônica Final ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )			de Análise Antes do PEO ( $^{\circ}\text{C}$ )	de Análise Após o PEO ( $^{\circ}\text{C}$ )
Al01_A	$10,39 \pm 0,01$	$11,62 \pm 0,01$	$9,72 \pm 0,01$	$9,93 \pm 0,01$	$25,5 \pm 0,9$	$16,0 \pm 0,3$
Al01_B	$10,82 \pm 0,01$	$11,72 \pm 0,01$	$9,71 \pm 0,01$	$9,87 \pm 0,01$	$25,2 \pm 0,9$	$15,9 \pm 0,7$

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 5 apresenta o cronopotenciograma obtido para as anodizações.

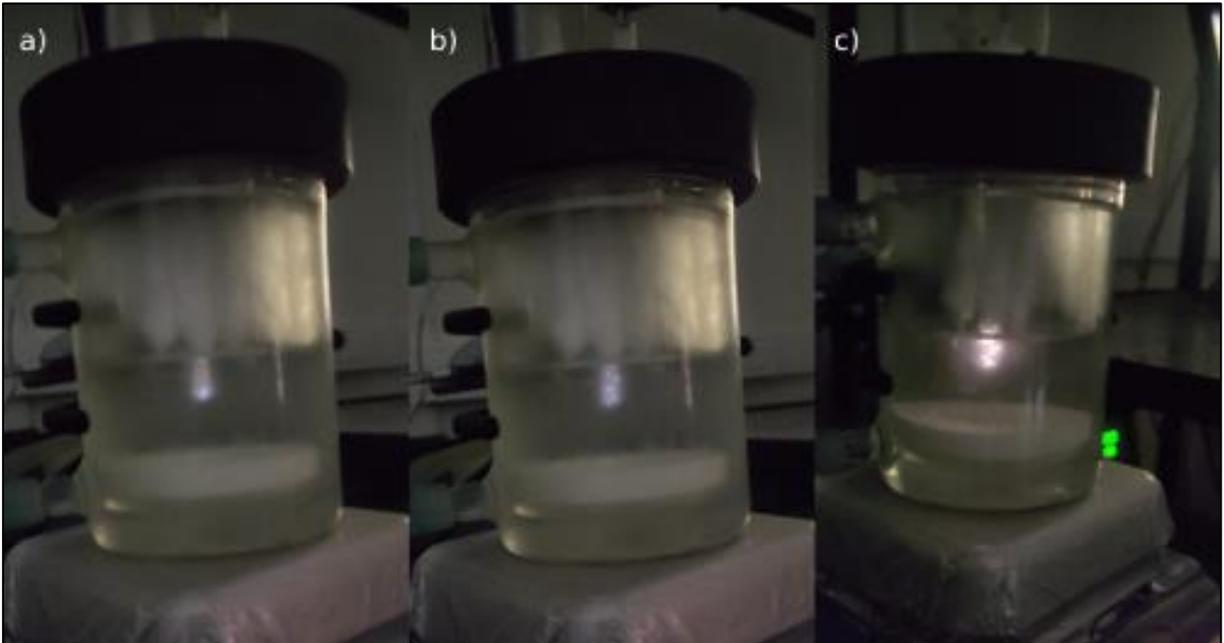
Figura 5 - Cronopotenciograma das amostras Al01\_A e Al01\_B para o eletrólito I.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando o cronopotenciograma, é possível identificar os processos de ruptura e reconstrução do óxido barreira em potenciais acima de 400 V, característico do processo de *PEO* (Figura 6). Ainda, no intervalo entre 500 e 750 segundos (aproximadamente 600 segundos), é possível notar uma grande queda de potencial para a amostra Al01\_B, indicando uma infiltração no sistema, no entanto ocorre o aumento do potencial novamente e a progressão do processo sem grandes alterações. Portanto, utilizando condições muito semelhantes a utilizada por Menck (2019), foi possível obter de forma replicada o processo de *PEO* na liga comercial. É importante lembrar que esse eletrólito já era conhecido e foi utilizado como eletrólito inicial para os estudos do processo de *PEO* e engenho do eletrólito.

Figura 6 – Evolução do fenômeno do *PEO*, sendo: a) início dos *sparks*; b) *sparks* e micro-arcos; e c) micro-arcos e arcos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, acompanhando o desenvolvimento da temperatura durante o processo, foi possível obter os dados de temperatura ao início e ao final do processo de *PEO* (Tabela 3).

Tabela 3 - Temperaturas no início e ao fim do processo de anodização das amostras de alumínio para o eletrólito I.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura Inicial (°C)</b>	<b>Temperatura Final (°C)</b>
Al01_A	8,9 ± 0,5	11,8 ± 0,5
Al01_B	8,9 ± 0,5	12,0 ± 0,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

O aumento da temperatura colabora para confirmação do processo de *PEO* nas condições trabalhadas.

## 5.2. ELETRÓLITO II

Os valores de pH e condução iônica para o eletrólito de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ , Acetato de zinco dihidratado  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  e EDTA Sal Dissódico  $2\text{H}_2\text{O}$   $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  são mostrados na Tabela 4. É importante notar que a condutividade iônica inicial possui, em relação ao Eletrólito I, uma condutividade menor, no entanto, seguindo Simchen *et al.* (2020), se tratando

de soluções alcalinas, a condutividade não possui efeito significativo para início do processo de *PEO*, além disso, o óxido de alumínio não possui uma dissolução facilitada no meio alcalino, promovendo o espessamento do óxido barreira.

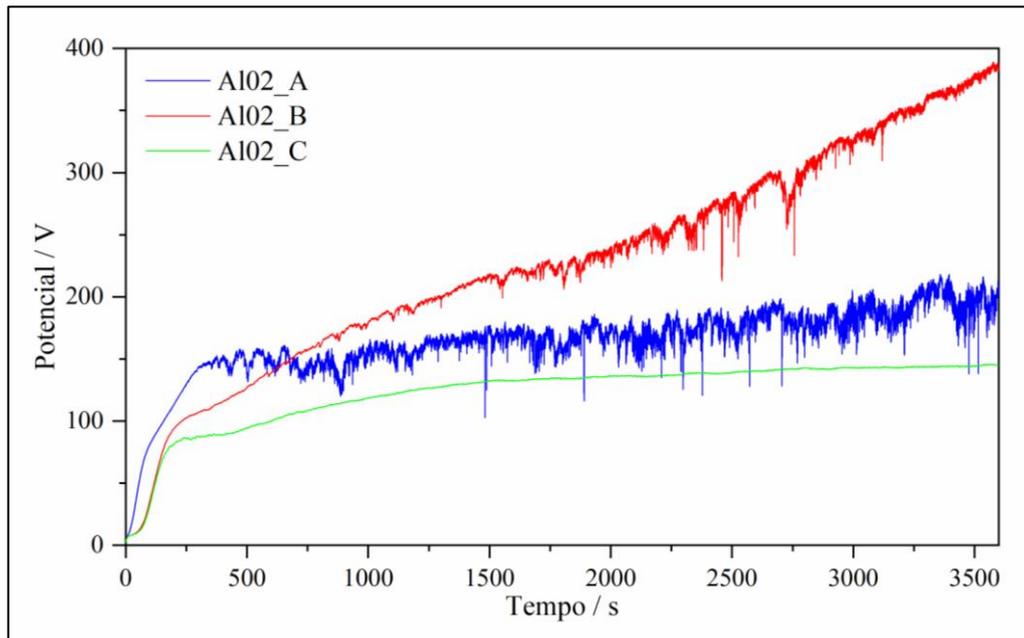
Tabela 4 - Condições do eletrólito no início e ao fim do processo de anodização das amostras de alumínio para o eletrólito II.

Amostra	Condutividade Iônica Inicial ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Condutividade e Iônica Final ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	pH Inicial	pH Final	Temperatura de Análise Antes do PEO ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura de Análise Após o PEO ( $^{\circ}\text{C}$ )
Al02_A	$2,07 \pm 0,01$	$2,23 \pm 0,01$	$10,97 \pm 0,01$	$10,90 \pm 0,01$	$23,2 \pm 0,5$	$15,3 \pm 0,3$
Al02_B	$2,03 \pm 0,01$	$2,11 \pm 0,01$	$10,99 \pm 0,01$	$10,80 \pm 0,01$	$25,3 \pm 0,3$	$16,9 \pm 0,2$
Al02_C	$2,05 \pm 0,01$	$2,15 \pm 0,01$	$10,96 \pm 0,01$	$10,86 \pm 0,01$	$25,0 \pm 0,5$	$16,0 \pm 0,4$

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 7 apresenta o cronopotenciograma obtido para as anodizações.

Figura 7 - Cronopotenciograma das amostras Al02\_A, Al02\_B e Al02\_C para o eletrólito II.



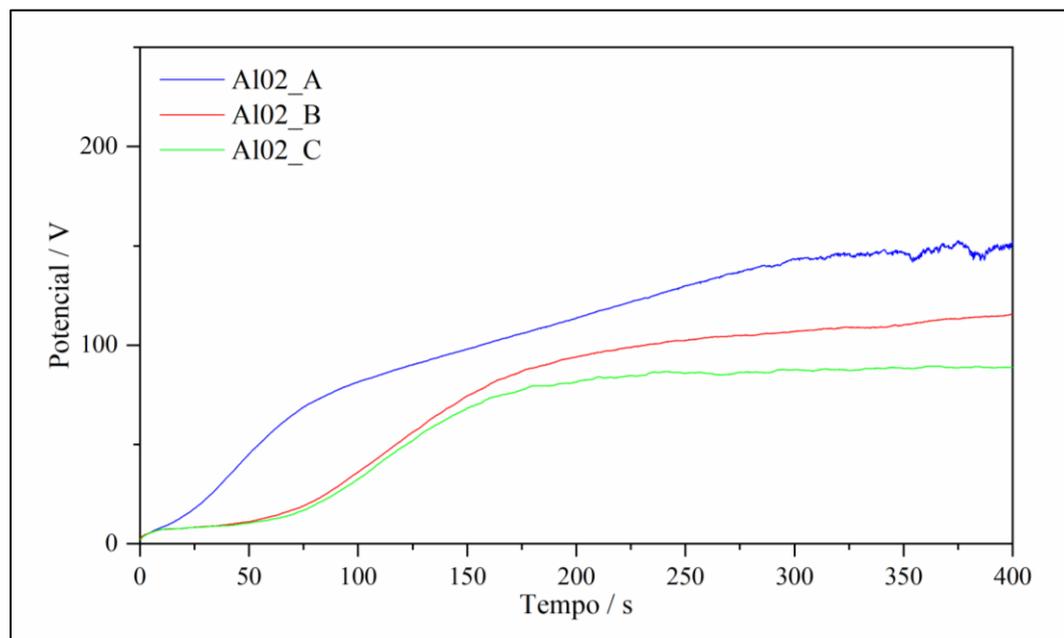
Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Pissolitto (2021) e Menck (2019), é possível perceber que o processo de *PEO* pode iniciar em um intervalo de tempo entre 0s e 1000s. Esse processo, por sua vez, como apresentado anteriormente por Yerokhin *et al.* (1999), é caracterizado por um crescimento linear até o momento da ruptura dielétrica e formação dos *sparks*. Assim, seria esperado um cronopotenciograma apresentando oscilações crescentes, referentes aos processos de rupturas e reconstrução do óxido e um aumento (ainda no intervalo de tempo citado) desse potencial médio

de oscilação, até um momento de estabilização dessa taxa de aumento acima de 400 V. Assim, é possível afirmar que processo de anodização não atingiu um potencial de ruptura dielétrica característico do PEO, uma vez que os processos de reconstrução e dissolução do óxido barreira ocorreram em potenciais baixos e de forma desordenada, sem o aumento do potencial médio após o início das rupturas. Ainda é possível observar que ocorreu uma passivação do óxido barreira na amostra Al02\_C, uma vez que o cronopotenciograma não apresenta oscilações características das rupturas dielétricas e reconstrução do óxido barreira.

Observando o comportamento inicial dos cronopotenciogramas (Figura 8), é possível observar que as amostras Al02\_B e Al02\_C possuíam um comportamento semelhante, mas seguiram por mecanismos diferentes após um tempo de aproximadamente 150 segundos.

Figura 8 – Início do cronopotenciograma das amostras Al02\_A, Al02\_B e Al02\_C para o eletrólito II.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, foi possível obter as temperaturas iniciais e finais do processo de anodização (Tabela 5).

Tabela 5 - Temperaturas no início e ao fim do processo de anodização das amostras de alumínio para o eletrólito II.

Amostra	Temperatura	
	Inicial (°C)	Final (°C)
Al02_A	10,1 ± 0,5	11,7 ± 0,5
Al02_B	10,2 ± 0,5	12,9 ± 0,5
Al02_C	10,2 ± 0,5	11,3 ± 0,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

O aumento da temperatura colaboraria para confirmação do processo de *PEO* nas condições trabalhadas por conta das rupturas dielétricas e plasma gerado, no entanto, considerando os cronopotenciogramas observados e a baixa variação no aumento da temperatura (em relação aos resultados posteriores nas mesmas condições de trabalho), é possível prever que esse aumento se dá exclusivamente pelo Efeito Joule presente no processo. Uma vez que esse aquecimento é proporcional à resistividade do meio e podemos prever a resistividade por conta do potencial atingido, prevendo a ordem decrescente das temperaturas em relação ao potencial atingido, seria esperada a ordem Al02\_B, Al02\_A e Al02\_C, o que é verificado por meio da temperatura registrada.

Sendo assim, mesmo com o engenho do eletrólito, levando em consideração os fatores que influenciam para a obtenção de *PEO* bem como a necessidade de se complexar os íons  $Zn^{2+}$ , não foi possível obter uma condição ideal para a incorporação de zinco em uma liga de alumínio pelo processo de *PEO* utilizando eletrólitos na condição básica.

### 5.3. ELETRÓLITO III

Os valores de pH e condução iônica para o eletrólito de ácido cítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> são mostrados na Tabela 6. Assim, diferentemente dos Eletrólitos I e II, a condutividade iônica se encontra abaixo do Eletrólito I e acima do Eletrólito II e, é importante perceber, o pH utilizado é muito menor. Por se tratar de uma condição ácida, é esperado um menor espessamento do óxido barreira, por conta da dissolução.

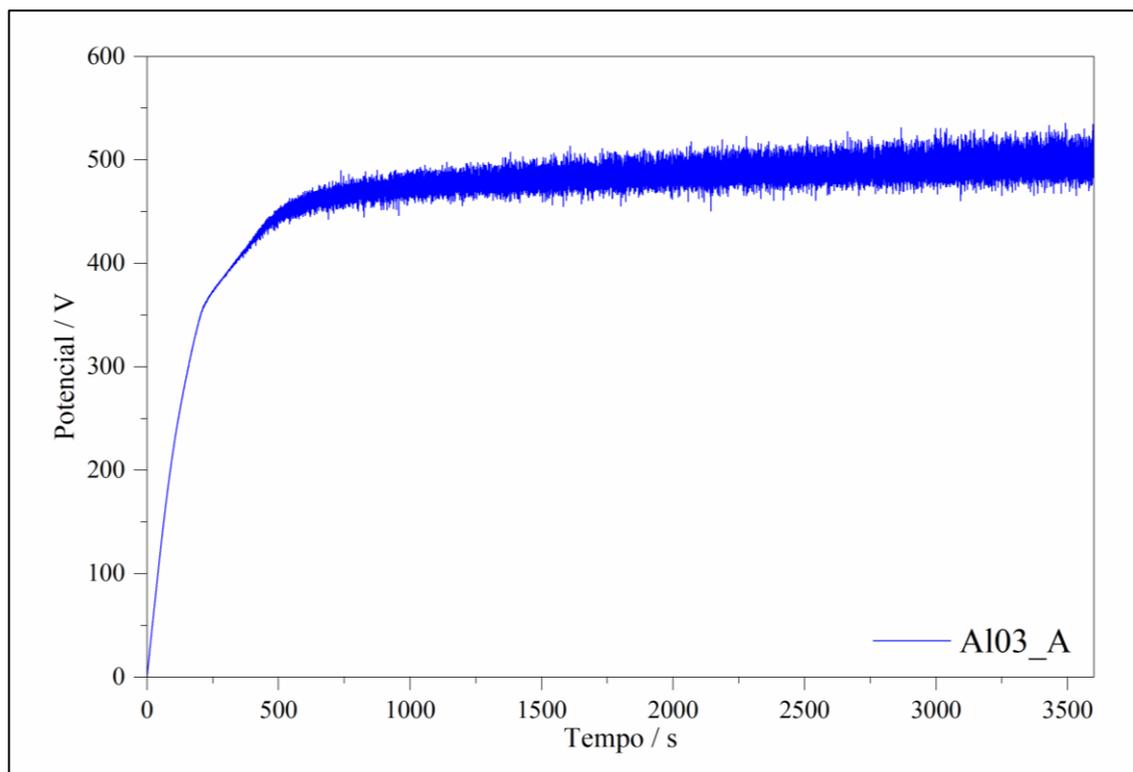
Tabela 6 - Condições do eletrólito no início e ao fim do processo de anodização das amostras de alumínio para o eletrólito III.

Amostra	Condutividade Iônica Inicial ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Condutividade e Iônica Final ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	pH Inicial	pH Final	Temperatura de Análise Antes do PEO ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura de Análise Após o PEO ( $^{\circ}\text{C}$ )
Al03_A	$4,05 \pm 0,01$	$4,16 \pm 0,01$	$2,14 \pm 0,01$	$2,19 \pm 0,01$	$27,1 \pm 0,4$	$22,8 \pm 0,3$
Al03_B	$4,00 \pm 0,01$	$4,05 \pm 0,01$	$2,20 \pm 0,01$	$2,23 \pm 0,01$	$25,0 \pm 0,1$	$22,3 \pm 0,1$
Al03_C	$4,34 \pm 0,01$	$4,59 \pm 0,01$	$1,97 \pm 0,01$	$1,91 \pm 0,01$	$27,0 \pm 0,4$	$21,3 \pm 0,3$

Fonte: Elaborada pelo autor.

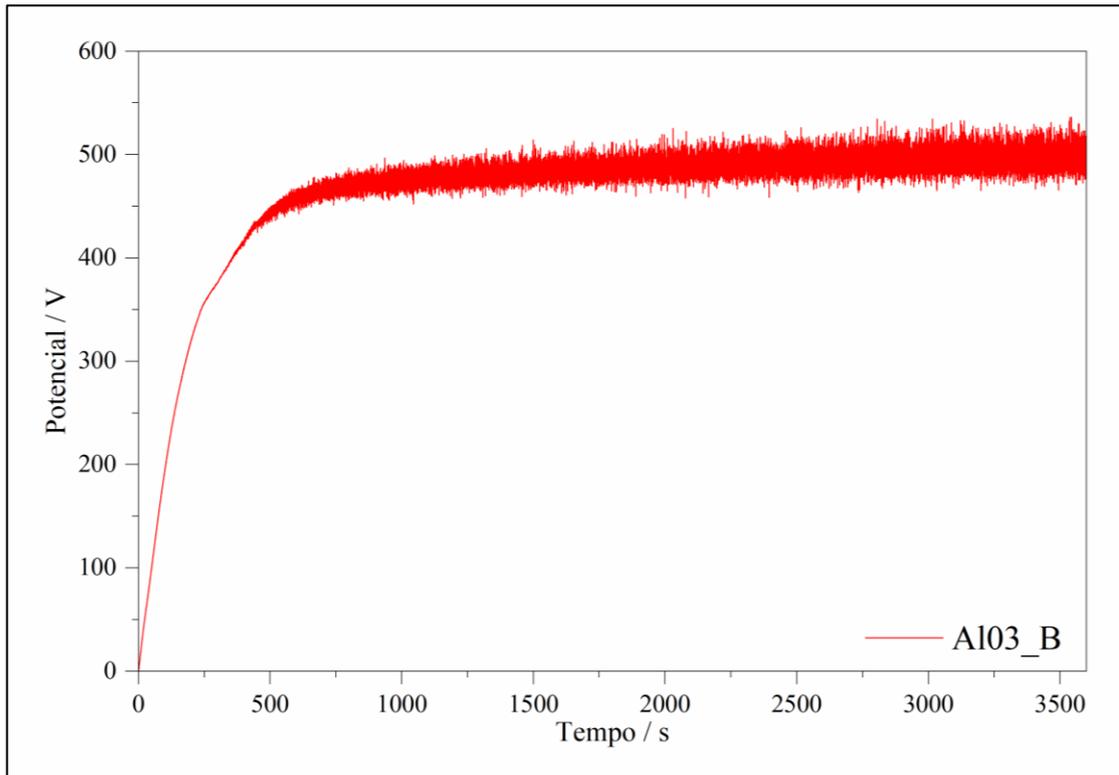
As Figura 9, Figura 10 e Figura 11, apresentam o cronopotenciograma obtido para as anodizações.

Figura 9 – Cronopotenciograma da amostra Al03\_A para o eletrólito III.



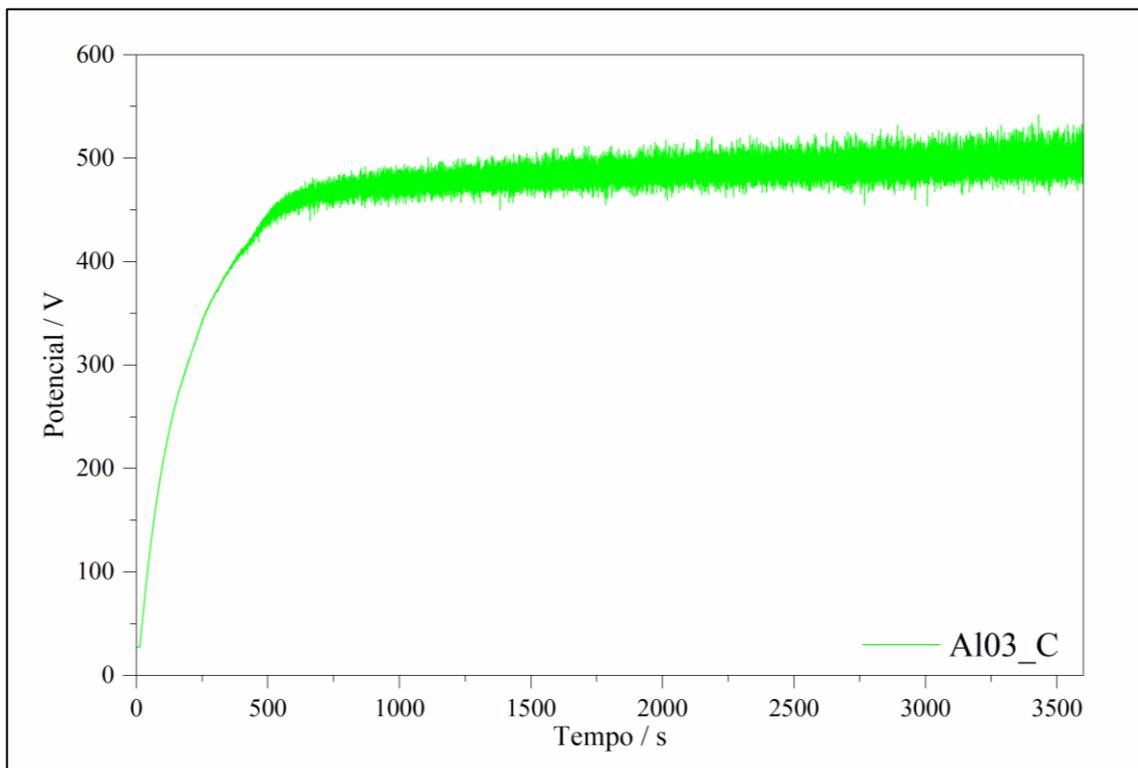
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 10 – Cronopotenciograma da amostra Al03\_B para o eletrólito III.



Fonte: Elaborado pelo autor.

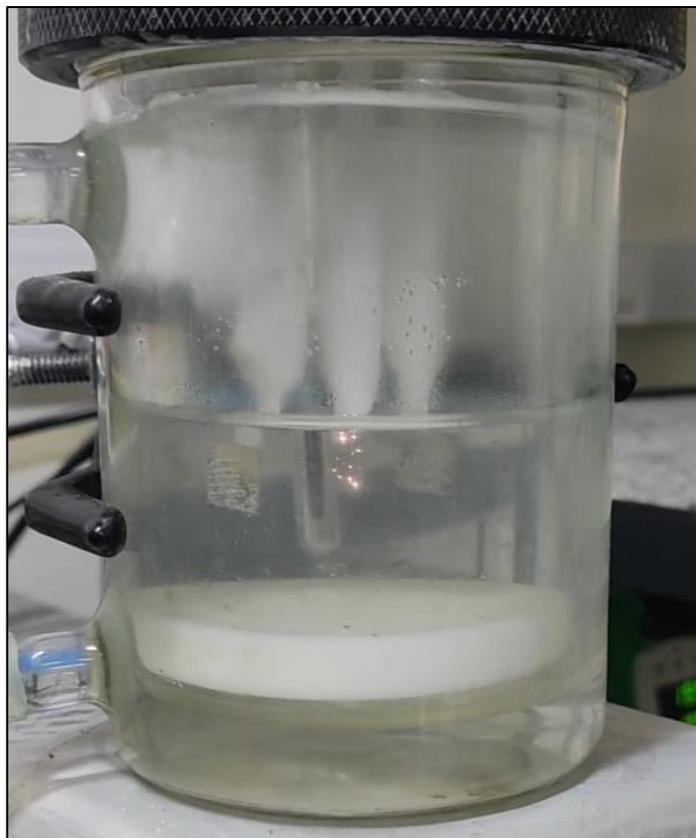
Figura 11 – Cronopotenciograma da amostra Al03\_C para o eletrólito III.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar nas amostras um comportamento característico de processos de *PEO* em que ocorre um comportamento de crescimento do óxido barreira no intervalo de 0 a 250 segundos aproximadamente, seguido de uma região de inflexão da curva e uma intensificação das oscilações de potencial característicos dos fenômenos de ruptura dielétrica em uma região acima de 450 V aos 500 segundos. Ainda, foi possível observar indicações visuais de *sparks* e *micro-arcs* (Figura 12), indicando que ocorria, de fato, a ruptura dielétrica na superfície das amostras.

Figura 12 – *Sparks* e micro-arcos visualizados na amostra Al03\_C durante o processo de anodização.

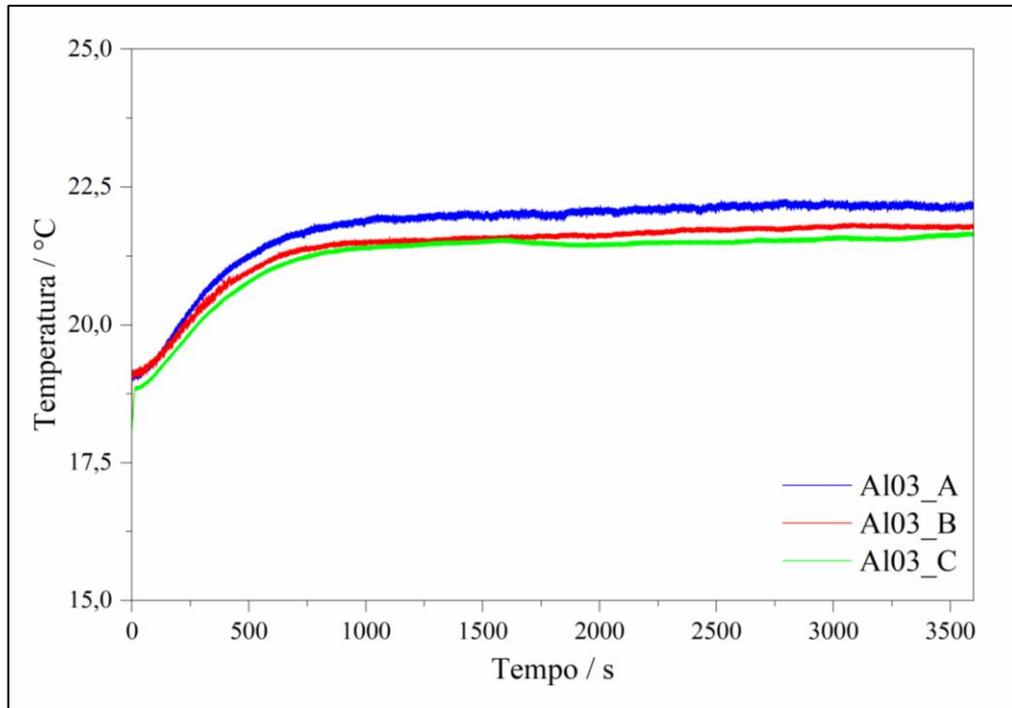


Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível entender a variação da temperatura em relação ao tempo de anodização das amostras (Figura 13). Como discutido anteriormente, o aumento da temperatura é algo característico no processo de *PEO* por conta do Efeito Joule e da liberação de energia por conta das rupturas dielétricas. Ao relacionarmos a Figura 13 com os cronopotenciogramas individuais, é possível identificar um aumento proporcional da temperatura no mesmo período em que se inicia a formação do óxido barreira (efeito da temperatura exclusivamente pelo efeito Joule), seguido de um aumento expressivo, a partir de, aproximadamente, 750 segundos. Assim,

com o início do processo da ruptura dielétrica, seguido da diminuição da taxa do crescimento do óxido barreira, mas ainda com os fenômenos de ruptura, ocorre a estabilização da temperatura até o final do processo.

Figura 13 – Variação da temperatura das amostras Al03\_A, Al03\_B e Al03\_C para o eletrólito III.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar um aumento da temperatura em um intervalo de tempo de 0 a 500 segundos, seguido da sua estabilização em, aproximadamente, 22 °C. Isso se dá, justamente, pelo efeito da formação do óxido na amostra. O crescimento linear do potencial até 250 segundos está associado com a corrente elétrica existente que ocasiona o aumento de temperatura devido ao efeito Joule, mas ainda é preciso considerar o efeito das microdescargas vindas da ruptura dielétrica.

É possível identificar que as oscilações de ruptura e reconstrução do óxido ocorreram com amplitudes menores que 100 V em uma região de alto potencial próximo a 500 V, indicando uma condição característica o PEO em ligas de alumínio.

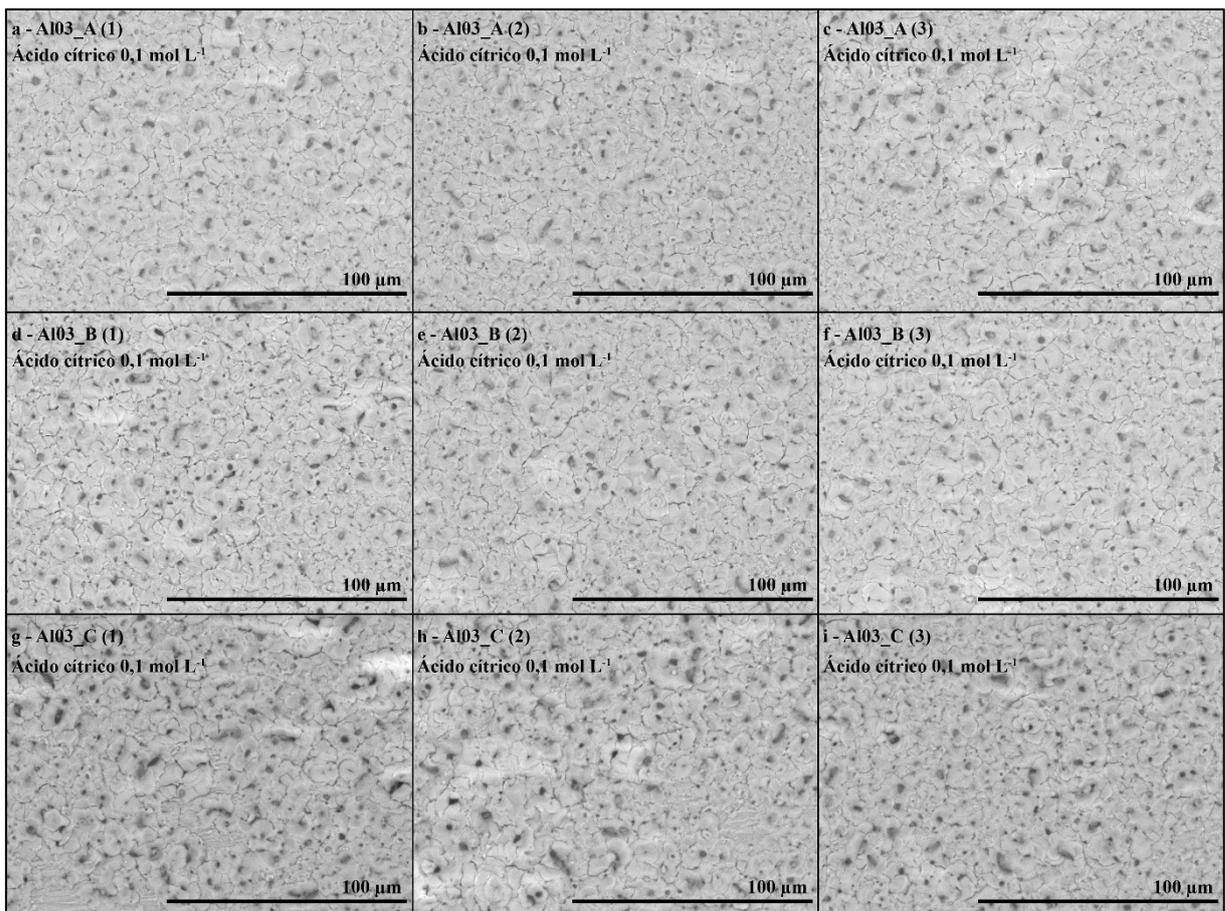
Assim, baseando-se em um eletrólito previamente demonstrado na literatura (SANTOS *et al.* 2019), foi possível obter o processo de PEO para a liga de Al estudada. Com isso, como foi discutido no engenho do eletrólito, buscou-se adicionar o composto fonte de íons  $Zn^{2+}$  no eletrólito IV.

### 5.3.1. Análise Morfológica e Elementar

Para realizar a análise morfológica da superfície, foram escolhidos 3 (três) pontos diferentes do mesmo lado da superfície da amostra. Usou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para visualizar a superfície obtida. A análise morfológica revelou revestimento contendo poros irregulares, característicos do processo de *PEO* em alumínio para o eletrólito de ácido cítrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 14).

Temos então a análise de MEV/EDS das amostras Al03\_A, Al03\_B e Al03\_C organizadas na Figura 14.

Figura 14 – Micrografias de MEV realizadas das amostras após a anodização utilizando o eletrólito III (Eletrólito de Ácido cítrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) (magnitude  $1.000x$ ). (a) Al03\_A (Ponto 1); (b) Al03\_A (Ponto 2); (c) Al03\_A (Ponto 3); (d) Al03\_B (Ponto 1); (e) Al03\_B (Ponto 2); (f) Al03\_B (Ponto 3); (g) Al03\_C (Ponto 1); (h) Al03\_C (Ponto 2); (i) Al03\_C (Ponto 3).



Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras apresentam uma superfície porosa, com muitas ranhuras oriundas das rupturas dielétricas no óxido de alumínio, característica ao processo de *PEO*. Por meio do tratamento das imagens, foi possível diminuir a interferência das ranhuras na caracterização dos

poros (Tabela 7). A ferramenta de tratamento de imagem se utiliza, principalmente, da binarização da imagem apresentada (em preto e branco). Uma vez que, as ranhuras irão estar presentes nesse contraste, foi considerado um tamanho mínimo e máximo de poros, além da excentricidade padronizada para todas as amostras dos eletrólitos III e IV.

Tabela 7 - Valores obtidos do tratamento de imagens do MEV (1000x) ao fim do processo de anodização para o eletrólito III.

<b>Amostra</b>	<b>Densidade de Poros (poros <math>\mu\text{m}^{-2}</math>)</b>	<b>Porosidade da Superfície (%)</b>
Al03_A	$0,0483 \pm 0,003$	$20,1 \pm 0,7$
Al03_B	$0,0436 \pm 0,004$	$19,6 \pm 0,4$
Al03_C	$0,0509 \pm 0,003$	$17,0 \pm 0,6$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pela ruptura dielétrica não ser controlável durante o processo de *PEO*, é possível notar variações dentro da mesma condição de anodização. No entanto, ainda é possível considerar como um resultado reprodutível, uma vez que está sendo calculado o desvio padrão de três pontos dentro da mesma amostra. Percebe-se que, por exemplo, na amostra Al03\_C, se observa uma maior densidade de poros na superfície, isto é, um maior número de poros (considerando um tamanho máximo e tamanho mínimo), mas uma menor porosidade em relação às outras réplicas, indicando que esses poros possuem um tamanho menor.

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 3 (três) pontos diferentes de cada amostra.

Foram investigadas as composições do filme em relação aos átomos de interesse: Alumínio, Oxigênio e Carbono, uma vez que o Zinco não foi adicionado ao eletrólito em questão. A análise de EDS das micrografias apresentadas na Figura 14 permitiu uma caracterização da amostra sem a adição de íons zinco ao eletrólito (Tabela 8).

Tabela 8 - Valores de EDS das micrografias superficiais das amostras relativas ao eletrólito III em percentual atômico dos elementos: Alumínio, Oxigênio, Zinco e Carbono.

<b>Amostra</b>	<b>wt.% Al</b>	<b>wt.% O</b>	<b>wt.% Zn</b>	<b>wt.% C</b>
Al03_A	47,4 ± 1,0	49,1 ± 0,5	-	3,5 ± 0,6
Al03_B	47,5 ± 0,3	48,7 ± 0,2	-	3,7 ± 0,3
Al03_C	47,5 ± 0,5	49,3 ± 0,3	-	3,2 ± 0,4

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se que, nas três amostras utilizadas, a composição é muito semelhante mesmo com o uso de 3 pontos distintos em cada amostra. É possível notar que a maior composição relativa é do Oxigênio seguido do Alumínio, algo esperado, uma vez que está diretamente relacionado com o óxido formado pelo processo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Também é notada a presença do Carbono, elemento presente no eletrólito e que foi incorporado pelo processo de ruptura do óxido e geração de plasma, preenchimento da cavidade relacionada com o eletrólito e resfriamento e reconstrução do óxido. Não é possível perceber uma variação significativa em relação ao desvio padrão.

Assim, é considerado que o sistema para anodização é estável e possui uma boa reprodutibilidade na liga de alumínio utilizada. Sabendo disso, foi feita a adição de íon zinco para observar se é possível uma dopagem das amostras.

#### 5.4. ELETRÓLITO IV

Os valores de pH e condução iônica para o eletrólito de ácido cítrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e acetato de zinco dihidratado  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  são mostrados na Tabela 9. Por sua vez, essas condições são muito semelhantes às apresentadas no Eletrólito III. No entanto, nota-se que, em relação ao eletrólito contendo apenas ácido cítrico (Eletrólito III), ele possui a condutividade iônica e o pH menores.

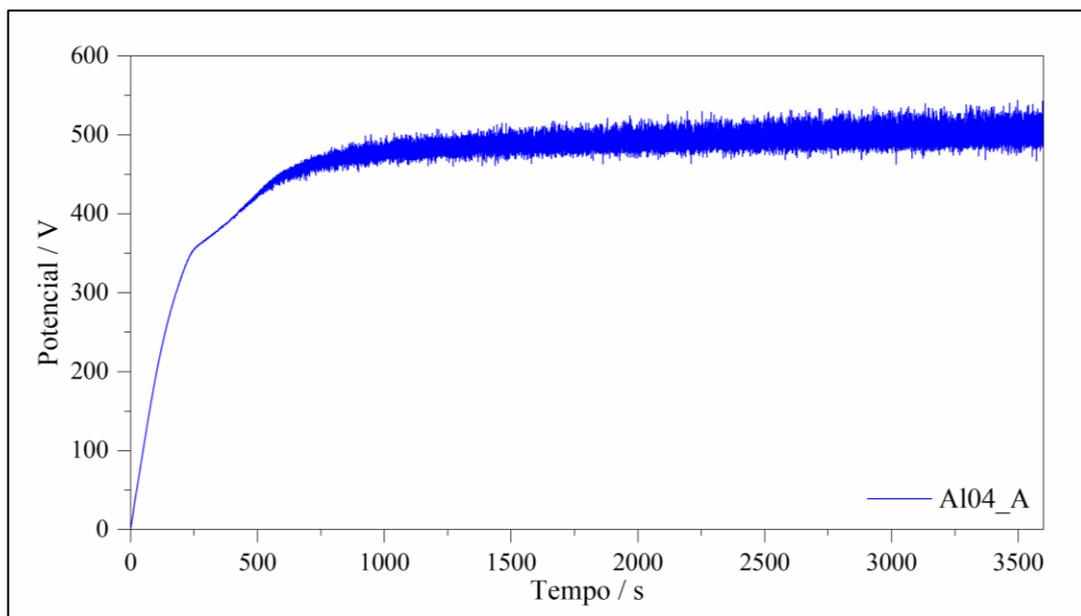
Tabela 9 - Condições do eletrólito no início e ao fim do processo de anodização das amostras de alumínio para o eletrólito IV.

Amostra	Condutividade Iônica Inicial ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Condutividade e Iônica Final ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	pH Inicial	pH Final	Temperatura de Análise Antes do PEO ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura de Análise Após o PEO ( $^{\circ}\text{C}$ )
Al04_A	$3,72 \pm 0,01$	$3,69 \pm 0,01$	$2,22 \pm 0,01$	$2,29 \pm 0,01$	$24,4 \pm 1,3$	$23,3 \pm 0,1$
Al04_B	$3,78 \pm 0,01$	$3,80 \pm 0,01$	$2,21 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,01$	$22,9 \pm 0,3$	$23,2 \pm 0,2$
Al04_C	$3,94 \pm 0,01$	$3,86 \pm 0,01$	$3,18 \pm 0,01$	$3,30 \pm 0,01$	$21,0 \pm 0,2$	$20,1 \pm 0,1$

Fonte: Elaborada pelo autor.

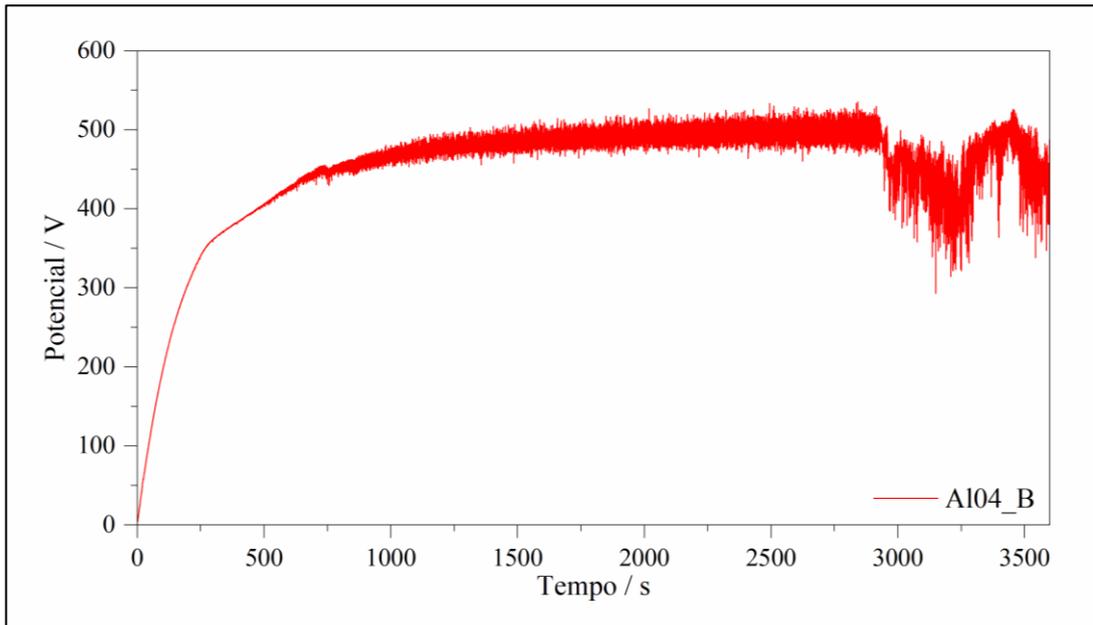
As Figura 15, Figura 16 e Figura 17, apresentam os cronopotenciogramas obtidos para as anodizações.

Figura 15 – Cronopotenciograma da amostra Al04\_A para o eletrólito IV.



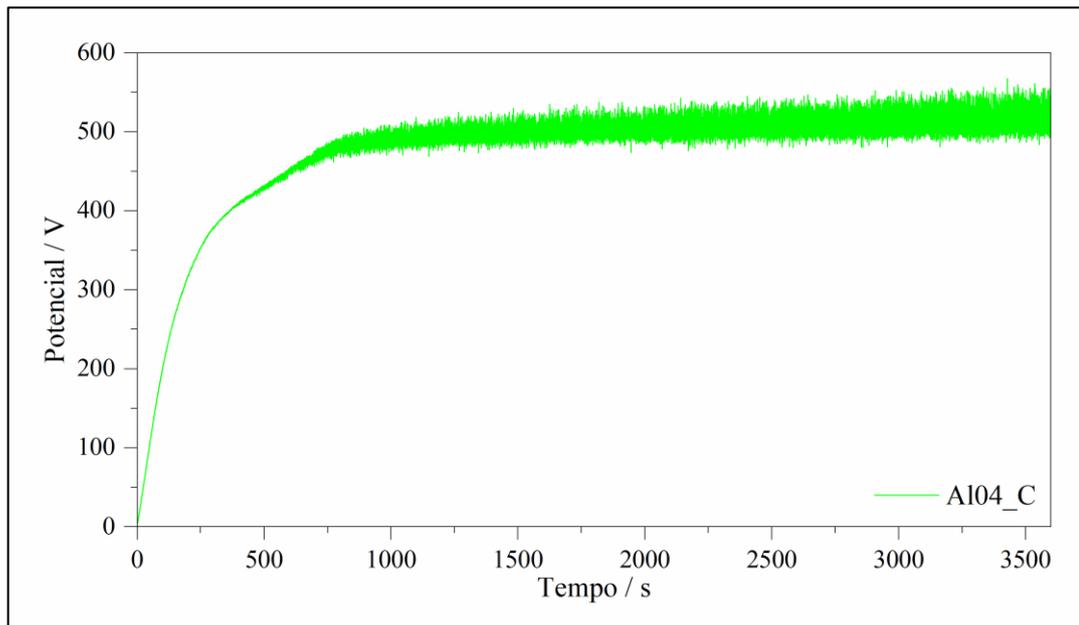
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 – Cronopotenciograma da amostra Al04\_B para o eletrólito IV.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 – Cronopotenciograma da amostra Al04\_C para o eletrólito IV.



Fonte: Elaborado pelo autor.

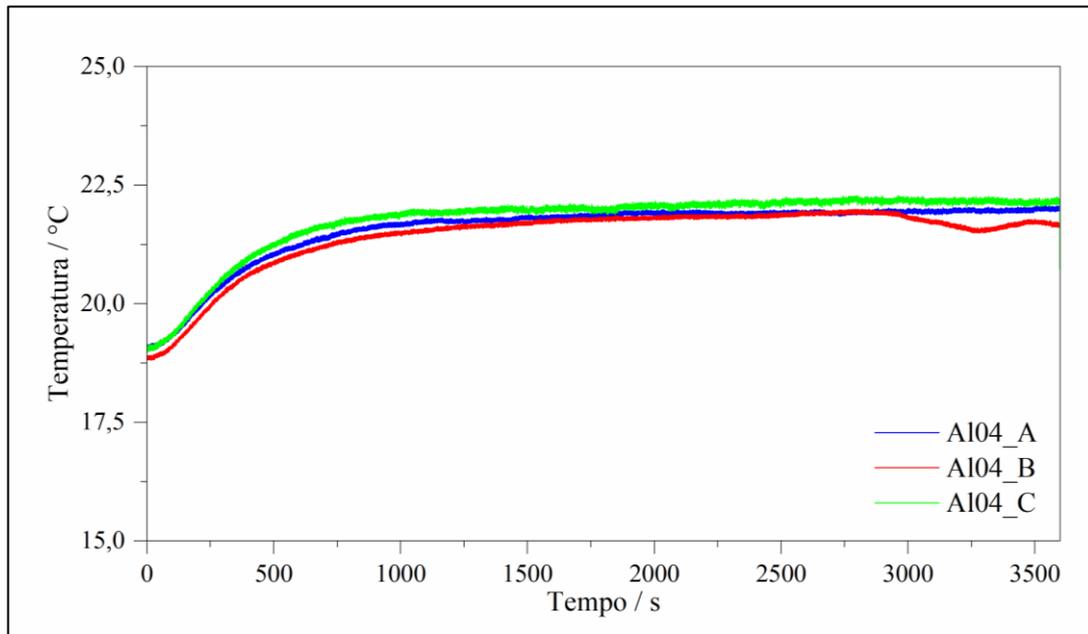
É possível observar nas amostras um comportamento característico de processos de *PEO* em que ocorre um crescimento do óxido barreira no intervalo de 0 a 250 segundos, aproximadamente, seguido de uma região de inflexão da curva e uma intensificação das oscilações de potencial característicos dos fenômenos de ruptura dielétrica em uma região muito semelhante ao Eletrólito III, isto é, acima de 450 V aos 500 segundos. Ainda, foi possível

observar indicações visuais de *sparks* e *micro-arcs*, indicando que ocorria, de fato, a ruptura dielétrica na superfície das amostras.

No entanto, é possível observar na amostra Al04\_B no tempo de 3000 segundos, uma queda no potencial que resulta em oscilações desordenadas. Usualmente, uma grande diminuição de potencial pode ser ocasionada por uma infiltração do sistema de anodização, seguido do aumento do potencial devido a formação do óxido no local. Dependendo da infiltração, o sistema pode se estabilizar (como aos 750 segundos, em que existe uma pequena queda de potencial), demonstrando oscilações homogêneas características do processo de ruptura e reconstrução do óxido ou, como nesse caso, não se estabilizar, gerando uma reconstrução e ruptura desordenada devido ao tempo de processo e óxido já formado no substrato.

É possível entender a variação da temperatura em relação ao tempo de anodização das amostras (Figura 18). Como discutido anteriormente, o aumento da temperatura é algo característico no processo de *PEO* por conta do Efeito Joule e da liberação de energia por conta das rupturas dielétricas. Ao relacionarmos a Figura 18 com os cronopotenciogramas individuais, é possível identificar um aumento proporcional da temperatura no mesmo período em que se inicia a formação do óxido barreira (efeito da temperatura exclusivamente pelo efeito Joule), seguido de um aumento expressivo, a partir de, aproximadamente, 750 segundos. Assim, com o início do processo da ruptura dielétrica, seguido da diminuição da taxa do crescimento do óxido barreira, mas ainda com os fenômenos de ruptura, ocorre a estabilização da temperatura até o final do processo. Para o Al04\_B que sofreu a queda de potencial e reconstrução desordenada a partir de 3000 segundos, consegue-se identificar também a variação da temperatura referente à esse momento, uma vez que a resistividade do meio diminui e o impacto do efeito Joule, por ser proporcional, também.

Figura 18 – Variação da temperatura das amostras Al04\_A, Al04\_B e Al04\_C para o eletrólito IV.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar um aumento da temperatura em um intervalo de tempo de 0 a 500 segundos, seguido da sua estabilização em, aproximadamente, 22 °C. Isso se dá, justamente, pelo efeito da formação do óxido na amostra. O crescimento linear do potencial até 250 segundos está associado com a corrente elétrica existente que ocasiona o aumento de temperatura devido ao efeito Joule, mas ainda é preciso considerar o efeito das microdescargas vindas da ruptura dielétrica. No tempo de 3000 segundos referente à amostra Al04\_B indica que, de fato, ocorreu uma infiltração do sistema, diminuindo momentaneamente os efeitos de temperatura de ruptura do óxido.

É possível identificar que as oscilações de ruptura e reconstrução do óxido ocorreram com amplitudes menores que 100 V em uma região de alto potencial próximo a 500 V, indicando uma condição característica o PEO em ligas de alumínio.

Assim, foi possível observar o efeito do eletrólito na liga de alumínio comercial utilizada com a adição de íons zinco.

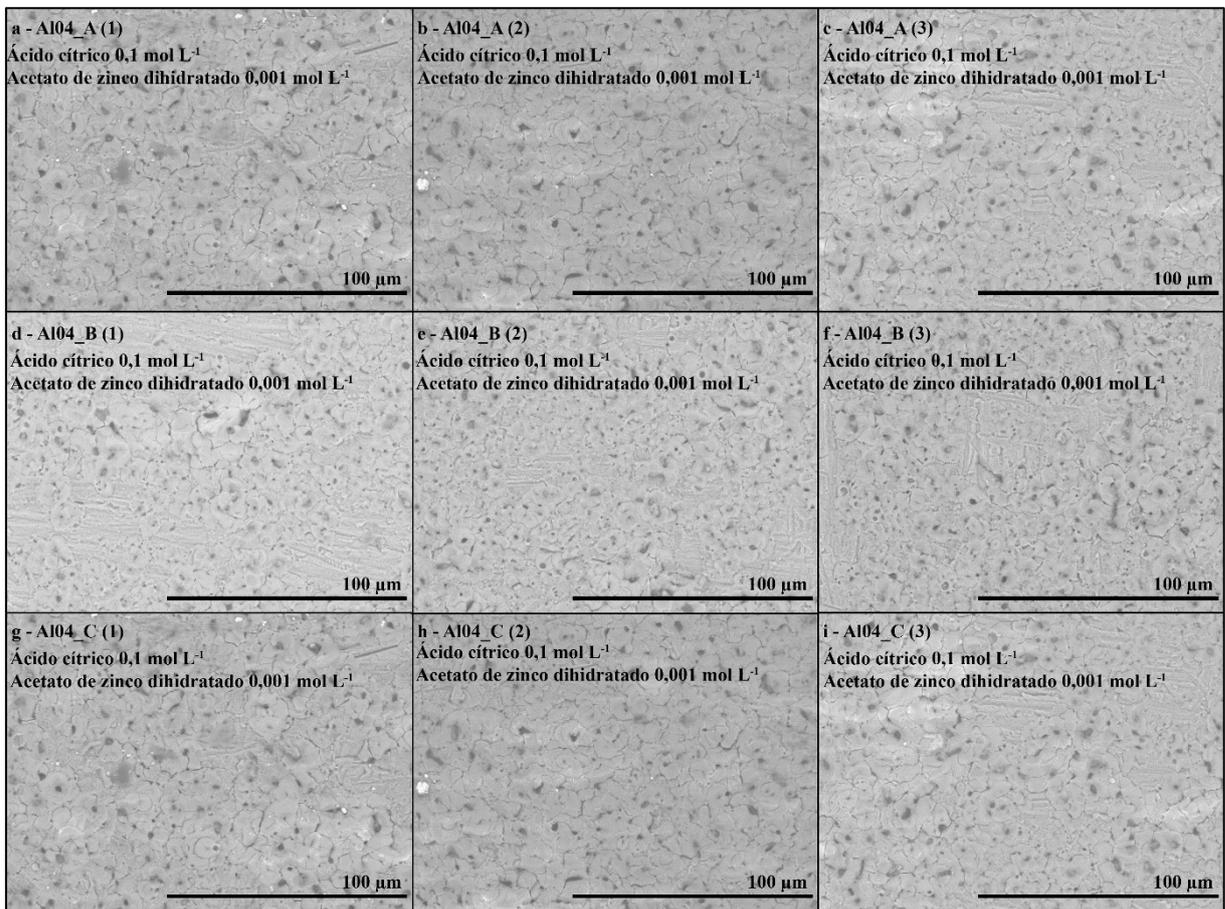
#### 5.4.1. Análise Morfológica e Elementar

Para realizar a análise morfológica da superfície, foram escolhidos 3 (três) pontos diferentes do mesmo lado da superfície da amostra. Usou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para visualizar a superfície obtida. A análise morfológica revelou

revestimento contendo poros irregulares, característicos do processo de *PEO* em alumínio para o eletrólito de: Ácido cítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>; Acetato de zinco dihidratado 0,001 mol L<sup>-1</sup> (Figura 19).

Temos então a análise de MEV/EDS das amostras Al04\_A, Al04\_B e Al04\_C organizadas na Figura 19.

Figura 19 – Micrografias de MEV realizadas das amostras após a anodização utilizando o eletrólito IV (Eletrólito de Ácido cítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>; Acetato de zinco dihidratado 0,001 mol L<sup>-1</sup>) (magnitude 1.000x). (a) Al04\_A (Ponto 1); (b) Al04\_A (Ponto 2); (c) Al04\_A (Ponto 3); (d) Al04\_B (Ponto 1); (e) Al04\_B (Ponto 2); (f) Al04\_B (Ponto 3); (g) Al04\_C (Ponto 1); (h) Al04\_C (Ponto 2); (i) Al04\_C (Ponto 3).



Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras apresentam uma superfície porosa, com muitas fraturas oriundas das rupturas dielétricas no óxido de alumínio, característica ao processo de *PEO*. Por meio do tratamento das imagens, foi possível diminuir a interferência das ranhuras na caracterização dos poros (Tabela 10). Como discutido no Eletrólito III, a ferramenta de tratamento de imagem se utiliza, principalmente, da binarização da imagem apresentada (em preto e branco). Uma vez que, as ranhuras irão estar presentes nesse contraste, foi considerado um tamanho mínimo e

máximo de poros, além da excentricidade padronizada para todas as amostras dos eletrólitos III e IV.

Tabela 10 - Valores obtidos do tratamento de imagens do MEV (1000x) ao fim do processo de anodização para o eletrólito IV.

<b>Amostra</b>	<b>Densidade de Poros (poros <math>\mu\text{m}^{-2}</math>)</b>	<b>Porosidade da Superfície (%)</b>
Al04_A	$0,0433 \pm 0,005$	$20,3 \pm 1,5$
Al04_B	$0,0597 \pm 0,002$	$22,4 \pm 1,1$
Al04_C	$0,0409 \pm 0,007$	$19,0 \pm 4,6$

Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível identificar valores de densidade de poros muito próximos aos valores obtidos de regiões das amostras referentes ao eletrólito III, indicando pouco efeito do composto de zinco na solução. Além disso, é importante notar o comportamento da amostra Al04\_C na qual se observa uma menor densidade de poros na superfície, isto é, um menor número de poros (considerando um tamanho máximo e tamanho mínimo), mas uma porosidade com grande desvio padrão, indicando uma grande heterogeneidade da superfície em relação ao tamanho dos poros (regiões com poros maiores e regiões com poros menores).

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 3 (três) pontos diferentes de cada amostra.

Foram investigadas as composições do filme em relação aos átomos de interesse: Alumínio, Oxigênio, Zinco e Carbono. Por sua vez, a análise de EDS das micrografias apresentadas na Figura 18 permitiu uma caracterização da amostra com a adição de íons zinco ao eletrólito (Tabela 11).

Tabela 11 - Valores de EDS das micrografias superficiais das amostras relativas ao eletrólito IV em percentual atômico dos elementos: Alumínio, Oxigênio, Zinco e Carbono.

<b>Amostra</b>	<b>wt.% Al</b>	<b>wt.% O</b>	<b>wt.% Zn</b>	<b>wt.% C</b>
Al04_A	45 ± 4	48,5 ± 0,7	0,0 ± 0,1	6 ± 5
Al04_B	45,9 ± 0,5	49,0 ± 0,2	0,0 ± 0,1	5,9 ± 1,1
Al04_C	46,6 ± 0,5	49,4 ± 0,2	0,0 ± 0,1	4,0 ± 0,3

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se que, nas três amostras utilizadas, a composição é muito semelhante mesmo com o uso de 3 pontos distintos em cada amostra. É possível notar que a maior composição relativa é do Oxigênio seguido do Alumínio, algo esperado, uma vez que está diretamente relacionado com o óxido formado pelo processo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Também é notada a presença do Carbono, elemento presente no eletrólito e que foi incorporado pelo processo de ruptura do óxido e geração de plasma, preenchimento da cavidade relacionada com o eletrólito e resfriamento e reconstrução do óxido. É importante perceber que, em relação ao eletrólito que não contém íons Zinco, a quantidade de Alumínio é menor e a quantidade de Carbono é maior, isso pode estar relacionado com, além da incorporação do Carbono por meio do ácido cítrico e do alumínio referente ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com a incorporação do elemento Zinco como complexo junto ao ácido cítrico seguido da sua oxidação como  $\text{ZnO}$ . Não é possível perceber uma variação significativa em relação ao desvio padrão.

Contudo, também é evidente que nas regiões analisadas dos substratos, não foi possível identificar a presença de zinco incorporado na amostra em relação aos outros elementos presentes. Assim, é importante ressaltar que esses resultados não indicam que não houve a incorporação do elemento Zinco, apenas que não foi possível observar uma quantidade significativa em relação aos outros elementos nas regiões exploradas.

Sabendo disso, é levantado o questionamento de como ocorreria a anodização com uma concentração maior de acetato de zinco na solução e se seria possível observar uma incorporação no óxido. Contudo não foi possível desenvolver o projeto até essa etapa.

## 6. CONCLUSÕES

O projeto envolveu o engenho de diferentes eletrólitos para a anodização de uma liga metálica de alumínio comercial com o objetivo de incorporar o elemento zinco como óxido no filme metálico.

Os resultados demonstraram para o eletrólito I, pelas curvas de anodização associadas às aparências do processo de *PEO*, que foi possível realizar o processo de *PEO* na liga de alumínio utilizada como substrato. Assim, foi possível engenhar apenas o eletrólito durante o trabalho.

Para o eletrólito II, as curvas de anodização juntas da observação do processo, mostram um sistema instável para o eletrólito, isto é, que não é possível a reprodução dos fenômenos observados. Além disso, é evidente pelas curvas de anodização que não foi possível obter o processo de *PEO* para o eletrólito base.

Para os eletrólitos III e IV, observando as curvas de anodização juntas da observação do processo e das micrografias frontais, é possível afirmar que houve, de maneira reprodutível e estável, a obtenção do processo *PEO* e a formação de um filme óxido poroso na superfície do substrato. No entanto, não foi possível perceber, nos pontos analisados, a incorporação do elemento Zn pelo eletrólito IV.

## 7. SUGESTÕES FUTURAS

Uma vez que não foi possível identificar uma quantidade de zinco significativa nas regiões exploradas do eletrólito de ácido cítrico e acetato de zinco, levanta-se a possibilidade de se estudar o mesmo eletrólito, mas com uma concentração maior de íons zinco na solução. Além disso, uma vez que o eletrólito base de ácido cítrico se mostrou estável para realização do processo de *PEO*, levanta-se a possibilidade de se utilizar outras fontes de zinco nessa mesma solução.

## REFERÊNCIAS

- AGUREEV, L.; SAVUSHINA, S.; ASHMARIN, A.; BORISOV, A.; APELFELD, A.; ANIKIN, K.; TKACHENKO, N.; GERASIMOV, M.; SHCHERBAKOV, A.; IGNATENKO, V.; BOGDASHKINA, N. Study of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Composites. *Metals*, v. 8, n. 6, Jun. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/met8060459>. Acesso em: 19 fev. 2023.
- ALBELLA, J. M.; MONTERO, I.; MARTINEZ-DUART, J. M. A theory of avalanche breakdown during anodic oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 32, n. 2, p. 255-258, Fev. 1987. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)85032-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)85032-6). Acesso em: 19 fev. 2023.
- ANTOINE, T. E.; MISHRA, Y. K.; TRIGILIO, J.; TIWARI, V.; ADELUNG, R.; SHUKLA, D. Prophylactic, therapeutic and neutralizing effects of zinc oxide tetrapod structures against herpes simplex virus type-2 infection. *Antiviral Research*, v. 96, n. 3, p. 363-375, Dez. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2012.09.020>. Acesso em: 19 fev. 2023.
- ANUJ, S. A.; GAJERA, H. P.; HIRPARA, D. G.; GOLAKIYA, B. A. Bactericidal assessment of nano-silver on emerging and re-emerging human pathogens. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 51, p. 219-225, Jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.04.028>. Acesso em: 19 fev. 2023.
- ARENS, M.; TRAVIS, S. Zinc Salts Inactivate Clinical Isolates of Herpes Simplex Virus In Vitro. *Journal of Clinical Microbiology*, v. 38, n.5, Mai. 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1128/JCM.38.5.1758-1762.2000>. Acesso em: 19 fev. 2023.
- ARRABAL, R.; MOHEDANO, M.; MATYKINA, E.; PARDO, A.; MINGO, B.; MERINO, M. C. Characterization and wear behaviour of PEO coatings on 6082-T6 aluminium alloy with incorporated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *Surface and Coatings Technology*, v. 269, p. 64-73, Mai. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.048>. Acesso em: 19 fev. 2023.
- ATTARZADEH, N.; RAMANA, C. V. Plasma Electrolytic Oxidation Ceramic Coatings on Zirconium (Zr) and Zr-Alloys: Part-II: Properties and Applications. *Coatings*, v. 11, n. 6, Mai. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/coatings11060620>. Acesso em: 19 fev. 2023.
- BABAEI, K.; FATTAH-ALHOSSEINI, A.; CHAHARMAHALI, R. A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications. *Surfaces and Interfaces*, v. 21, Dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100719>. Acesso em: 19 fev. 2023.
- BABAEI, K.; FATTAH-ALHOSSEINI, A.; MOLAEI, M. The effects of carbon-based additives on corrosion and wear properties of Plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Aluminum and its alloys: A review. *Surfaces and Interfaces*, v. 21, Dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100677>. Acesso em: 19 fev. 2023.
- BENDAOU, A.; TILMATINE, A.; MEDLES, K.; YOUNES, M.; BLEJAN, O.; DASCALESCU, L. Experimental Study of Corona Discharge Generated in a Modified Wire-Plate Electrode Configuration for Electrostatic Processes Applications. *IEEE*, Out. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/08IAS.2008.106>. Acesso em: 19 fev. 2023.

BOTEQUIM, D.; MAIA, J.; LINO, M. M. F.; LOPES, L. M. F.; SIMÕES, P. N.; ILHARCO, L. M.; FERREIRA, L. Nanoparticles and surfaces presenting antifungal, antibacterial and antiviral properties. *Langmuir*, v. 28, n. 20, p. 7646–7656, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la300948n>. Acesso em: 19 fev. 2023.

BRAUN, F. Ueber Lichtenmission an einigen Electroden in Electrolyten. *Annalen der Physik*, v. 301, n. 6, p. 361-364, 1898. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/andp.18983010610>. Acesso em: 19 fev. 2023.

CHAWLA, V.; RUOHO, M.; WEBER, M.; CHAAYA, A. A.; TAYLOR, A. A.; CHARMETTE, C.; MIELE, P.; BECHELANY, M.; MICHLER, J.; UTKE, I. Fracture Mechanics and Oxygen Gas Barrier Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO Nanolaminates on PET Deposited by Atomic Layer Deposition. *Nanomaterials*, v. 9, n. 1, Jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano9010088>. Acesso em: 19 fev. 2023.

CHIESA, R.; SANDRINI, E.; SANTIN, M.; RONDELLI, G.; CIGADA, A. Osteointegration of Titanium and Its Alloys by Anodic Spark Deposition and other Electrochemical Techniques: A Review. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, v. 1, n. 2, p. 91-107, Jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/228080000300100201>. Acesso em: 19 fev. 2023.

CLYNE, T. W.; TROUGHTON, S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International Materials Reviews*, v. 64, n. 3, Abr. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492>. Acesso em: 19 fev. 2023.

CRICHTON, R. Zinc – Lewis Acid and Gene Regulator. In: CRICHTON, R. *Biological Inorganic Chemistry (Third Edition)*. Academic Press, 2019. p. 339-362.

CURRAN, J. A.; KALKANCI, H.; MAGUROVA, Y.; CLYNE, T. W. Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 21, p. 8683-8687, Ago. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.050>. Acesso em: 19 fev. 2023.

DARBAND, G. B.; ALIOFKHAZRAEI, M.; HAMGHALAM, P.; VALIZADE, N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, v. 5, n. 1, p. 74-132, Mar. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004>. Acesso em: 19 fev. 2023.

DAVOODI, E.; ZHIANMANESH, M.; MONTAZERIAN, H.; MILANI, A. S.; HOORFAR, M. Nano-porous anodic alumina: fundamentals and applications in tissue engineering. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 31, n. 60, Jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10856-020-06398-2>. Acesso em: 19 fev. 2023.

DIEFENBECK, M.; MÜCKLEY, T.; SCHRADER, C.; SCHMIDT, J.; ZANKOVYCH, S.; BOSSERT, J.; JANDT, K. D.; FAUCON, M.; FINGER, U. The effect of plasma chemical oxidation of titanium alloy on bone-implant contact in rats. *Biomaterials*, v. 32, n. 32, p. 8041-8047, Nov. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.07.046>. Acesso em: 19 fev. 2023.

DUGGAL, N.; JAISHANKAR, D.; YADAVALLI, T.; HADIGAL, S.; MISHRA, Y. K.; ADELUNG, R.; SHUKLA, D. Zinc oxide tetrapods inhibit herpes simplex virus infection of cultured corneas. *Mol. Vis.*, v. 23, p. 26–38, 2017. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5334001/>. Acesso em: 19 fev. 2023.

FAROUK, F.; SHEBL, R. I. Comparing Surface Chemical Modifications of Zinc Oxide Nanoparticles for Modulating their Antiviral Activity against Herpes Simplex Virus Type-1. *International Journal of Nanoparticles and Nanotechnology*, v. 4, n. 1, Dez. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.35840/2631-5084/5521>. Acesso em: 19 fev. 2023.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; MOLAEI, 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*, v. 21, Dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100659>. Acesso em: 20 fev. 2023.

FERREIRA, L.; ZUMBUEHL, A. Non-leaching surfaces capable of killing microorganisms on contact. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, p. 7796-7806, Jul. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B905668H>. Acesso em: 20 fev. 2023.

FRANZ, C. M. A. P.; BESTEN, H. M. W.; BÖHNLEIN, C.; GAREIS, M.; ZWIETERING, M. H.; FUSCO, V. Reprint of: Microbial food safety in the 21st century: Emerging challenges and foodborne pathogenic bacteria. *Trends in Food Science & Technology*, v. 84, Fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.01.009>. Acesso em: 20 fev. 2023.

GHAFFARI, H.; TAVAKOLI, A.; MORADI, A.; TABARRAEI, A.; BOKHARAEI-SALIM, F.; ZAHMATKESHAN, M.; FARAHMAND, M.; JAVANMARD, D.; KIANI, S. J.; ESGHAEI, M.; PIRHAJATI-MAHABADI, V.; MONAVARI, S. H.; ATAIEI-PIRKOOH, A. Inhibition of H1N1 influenza virus infection by zinc oxide nanoparticles: another emerging application of nanomedicine. *Journal of Biomedical Science*, v. 26, n. 70, Set. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s12929-019-0563-4>. Acesso em: 20 fev. 2023.

HAN, Y.; HONG, S. H.; XU, K. Structure and in vitro bioactivity of titania-based films by micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, v. 168, n. 2-3, p. 249-258, Mai. 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00016-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00016-1). Acesso em: 20 fev. 2023.

HARRIS, A.; MORGAN, J. I.; PECOT, M.; SOUMARE, A.; OSBORNE, A.; SOARES, H. D. Regenerating Motor Neurons Express Nna1, a Novel ATP/GTP-Binding Protein Related to Zinc Carboxypeptidases. *Molecular and Cellular Neuroscience*, v. 16, n. 5, p. 578-596, Nov. 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/mcne.2000.0900>. Acesso em: 20 fev. 2023.

HE, X.; HWANG, H. M. Nanotechnology in food science: Functionality, applicability, and safety assessment. *Journal of Food and Drug Analysis*, v. 24, n. 4, p. 671-681, Out. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2016.06.001>. Acesso em: 20 fev. 2023.

HWANG, I. J.; CHLOE, H. C. Effects of Zn and Si ions on the corrosion behaviors of PEO-treated Ti-6Al-4V alloy. *Applied Surface Science*, v. 477, p. 79-90, Mai. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.015>. Acesso em: 20 fev. 2023.

KALUDEROVIC, M. R.; SCHRECKENBACH, J. P.; GRAF, H. L. Titanium dental implant surfaces obtained by anodic spark deposition – From the past to the future. *Materials Science and Engineering: C*, v. 69, p. 1429-1441, Dez. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.068>. Acesso em: 20 fev. 2023.

KAPRUWAN, P.; FERRÉ-BORRULL, J.; MARSAL, L. F. Nanoporous Anodic Alumina Platforms for Drug Delivery Applications: Recent Advances and Perspective. *Advanced Materials Interfaces*, v. 7, n. 22, Nov. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/admi.202001133>. Acesso em: 20 fev. 2023.

KHANEGHAH, A. M.; HASHEMI, S. M. B.; LIMBO, S. Antimicrobial agents and packaging systems in antimicrobial active food packaging: An overview of approaches and interactions. *Food and Bioproducts Processing*, v. 111, p. 1-19, Set. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.05.001>. Acesso em: 20 fev. 2023.

KUMAR, R.; SAHOO, G.; PANDEY, K.; NAYAK, M. K.; TOPNO, R.; RABIDAS, V.; DAS, P. Virostatic potential of zinc oxide (ZnO) nanoparticles on capsid protein of cytoplasmic side of chikungunya virus. *International Journal of Infectious Diseases*, v. 73, Ago. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijid.2018.04.4247>. Acesso em: 20 fev. 2023.

KRANZ, S.; GUELLMAR, A.; VOELPEL, A.; LESSER, T.; TONNDORF-MARTINI, S.; SCHMIDT, J.; SCHRADER, C.; FAUCON, M.; FINGER, U.; PFISTER, W.; DIEFENBECK, M.; SIGUSCH, B. Bactericidal and Biocompatible Properties of Plasma Chemical Oxidized Titanium (TiOB®) with Antimicrobial Surface Functionalization. *Materials*, v. 12, n. 6, Mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma12060866>. Acesso em: 20 fev. 2023.

KRYSMANN, W.; KURZE, P.; DITTRICH, K. H.; SCHNEIDER, H. G. Process characteristics and parameters of Anodic Oxidation by spark discharge (ANOF). *Crystal Research & Technology*, v. 19, n. 7, p. 973-979, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/crat.2170190721>. Acesso em: 20 fev. 2023.

LEACH, J. S. L.; PEARSON, B. R. Crystallization in anodic oxide films. *Corrosion Science*, v. 28, n. 1, p. 43-56, 1988. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90005-4). Acesso em: 20 fev. 2023.

LEACH, J. S. L.; PEARSON, B. R. The conditions for incorporation of electrolyte ions into anodic oxides. *Electrochimica Acta*, v. 29, n. 9, p. 1263-1270, 1984. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87189-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87189-3). Acesso em: 20 fev. 2023.

LI, H.; ZHENG, Y.; QIN, L. Progress of biodegradable metals. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 24, n. 5, p. 414-422, Out. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.08.014>. Acesso em: 20 fev. 2023.

LI, L. H.; KONG, Y. M.; KIM, H. W.; KIM, Y. W.; KIM, H. E.; HEO, S. J.; KOAK, J. Y. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation. *Biomaterials*, v. 25, n. 14, p. 2867-2875, Jun. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.09.048>. Acesso em: 20 fev. 2023.

LIN, N.; BERTON, P.; MORAES, C.; ROGERS, R. D.; TUFENKJI, N. Nanodarts, nanoblades, and nanopikes: Mechano-bactericidal nanostructures and where to find them. *Adv Colloid Interface Sci*, v. 252, p. 55-68, Fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.12.007>. Acesso em: 20 fev. 2023.

LIU, J.; SONSHINE, D. A.; SHERVANI, S.; HURT, R. H. Controlled Release of Biologically Active Silver from Nanosilver Surfaces. *ACS Nano*, v. 4, n. 11, p. 6903-6913, Out. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn102272n>. Acesso em: 20 fev. 2023.

LIU, L.; LIM, S. Y.; LAW, C. S.; JIN, B.; ABELL, A. D.; NI, G.; SANTOS, A. Light-confining semiconductor nanoporous anodic alumina optical microcavities for photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 7, n. 39, p. 22514-22529, Set. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9TA08585H>. Acesso em: 20 fev. 2023.

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*, v. 307, p. 1165-1182, Dez. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.055>. Acesso em: 20 fev. 2023.

MATYKINA, E.; ARRABAL, R.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WÄNG, P.; WOOD, P. Plasma electrolytic oxidation of a zirconium alloy under AC conditions. *Surface and Coatings Technology*, v. 204, n. 14, p. 2142-2151, Abr. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.042>. Acesso em: 20 fev. 2023.

MAXIMOV, A. I.; KHLUSTOVA, A. V. Optical emission from plasma discharge in electrochemical systems applied for modification of material surfaces. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 21, p. 8782-8788, Ago. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.02.042>. Acesso em: 20 fev. 2023.

MAZABUEL-COLLAZOS, A.; RODRÍGUEZ-PÁES, J. E. Chemical Synthesis and Characterization of ZnO-TiO<sub>2</sub> Semiconductor Nanocomposites: Tentative Mechanism of Particle Formation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 28, p. 1739-1752, Mar. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0827-6>. Acesso em: 20 fev. 2023.

MENCK, M. A. C. Síntese e caracterização de filmes anódicos de Nb-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre Al por oxidação eletrolítica à plasma. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Programa De Pós-Graduação Ciência Dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2019.

MISHRA, Y. K.; ADELUNG, R.; RÖHL, C.; SHUKLA, D.; SPORS, F.; TIWARI, V. Virostatic potential of micro-nano filopodia-like ZnO structures against herpes simplex virus-1. *Antiviral Research*, v. 92, n. 2, p. 305-312, Nov. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2011.08.017>. Acesso em: 20 fev. 2023.

MOHEDANO, M; LU, X.; MATYKINA, E.; BLAWERT, C.; ARRABAL, R.; ZHELUDKEVICH, M. L. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) of Metals and Alloys. In: WANDEL, K. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*. Elsevier, 2018. p. 423-438.

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*, v. 22, Fev. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100888>. Acesso em: 20 fev. 2023.

MURALI, A.; SOHN, H. Y. Photocatalytic properties of plasma-synthesized zinc oxide and tin-doped zinc oxide (TZO) nanopowders and their applications as transparent conducting films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, Jul. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9633-8>. Acesso em: 20 fev. 2023.

PARKHUTIK, V. P.; ALBELLA, J. M.; MARTINEZ-DUART, J. M. Eletric Breakdown in Anodic Oxide Films. In: CONWAY, B.; WHITE, J.; BOCKRIS, J. O. M. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Plenum Press: Nova York, 1992. p. 391.

PATCAS, F.; KRYSMANN, W. Efficient catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under spark-discharge. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, n. 2, p. 240-249, Jan. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.028>. Acesso em: 20 fev. 2023.

PEREIRA, B. L.; LUZ, A. R.; LEPIENSKI, C. M.; MAZZARO, I.; KUROMOTO, N. K. Niobium treated by Plasma Electrolytic Oxidation with calcium and phosphorus electrolytes. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 77, p. 347-352, Jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.08.010>. Acesso em: 20 fev. 2023.

PISSOLITTO, Y. B. Propriedades fotocatalíticas de óxidos mistos preparados por Oxidação eletrolítica a plasma (PEO). 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Programa De Pós-Graduação Ciência Dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2021.

QUINTERO, D.; GÓMEZ, M. A.; ARAUJO, W. S.; ECHEVERRÍA, F.; CALDERÓN, J. A. Influence of the electrical parameters of the anodizing PEO process on wear and corrosion resistance of niobium. *Surface and Coatings Technology*, v. 380, Dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125067>. Acesso em: 20 fev. 2023.

READ, S. A.; PARNELL, G.; BOOTH, D.; DOUGLAS, M. W.; GEORGE, J.; AHLENSTIEL, G. The antiviral role of zinc and metallothioneins in hepatitis C infection. *Journal of Viral Hepatitis*, v. 25, n. 5, p. 491-501, Mai. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jvh.12845>. Acesso em: 20 fev. 2023.

ROKOSZ, K.; HRYNIEWICZ, T.; GAIASCHI, S.; CHAPON, P.; RAAEN, S.; MATYSEK, D.; DUDEK, L; PIETRZAK, K. Novel Porous Phosphorus–Calcium–Magnesium Coatings on Titanium with Copper or Zinc Obtained by DC Plasma Electrolytic Oxidation: Fabrication and Characterization. *Materials*, v. 11, n. 9, Set. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma11091680>. Acesso em: 20 fev. 2023.

ROMAÑA, D. L.; BROWN, K. H.; GUINARD, J. X. Sensory Trial to Assess the Acceptability of Zinc Fortificants Added to Iron-fortified Wheat Products. *Journal of Food Science*, v. 67, n. 1, p. 461-465, Jan. 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb11429.x>. Acesso em: 20 fev. 2023.

ROSEMANN, P.; SCHIMIDT, J.; HEYN, A. Short and long term degradation behaviour of Mg–1Ca magnesium alloys and protective coatings based on plasma-chemical oxidation and biodegradable polymer coating in synthetic body fluid. *Materials and Corrosion*, v. 64, n. 8, p. 714-722, Ago. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/maco.201206590>. Acesso em: 20 fev. 2023.

RUDNEV, V. S.; LUKIYANCHUK, I. V.; VASILYEVA, M. S.; MEDKOV, M. A.; ADIGAMOVA, M. V.; SERGIENKO, V. I. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties. *Surface and Coatings Technology*, v. 307, p. 1219-1235, Dez. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.060>. Acesso em: 20 fev. 2023.

SANTOS, J. S.; RODRIGUES, A.; SIMON, A. P.; FERREIRA, C. H.; SANTOS, V. A. Q.; SIKORA, M. S.; CRUZ, N. C.; MAMBRINI, G. P.; TRIVINHO-STRIXINO, F. One-Step Synthesis of Antibacterial Coatings by Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum. *Advanced Engineering Materials*, v. 21, n. 8, Ago. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adem.201900119>. Acesso em: 20 fev. 2023.

SANTOS, J. S.; TRIVINHO-STRIXINO, F.; PEREIRA, E. C. The influence of experimental conditions on the morphology and phase composition of Nb-doped ZrO<sub>2</sub> films prepared by spark anodization. *Corrosion Science*, v. 73, p. 99-105, Ago. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.029>. Acesso em: 20 fev. 2023.

SHARMA, K. Spatial atomic layer deposition on flexible porous substrates: ZnO on anodic aluminum oxide films and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Li ion battery electrodes. *Journal of Vacuum Science & Technology*, v. 34, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1116/1.4937728>. Acesso em: 20 fev. 2023.

SHENG, Y.; ZHOU, H.; LI, Z.; CHEN, L.; WANG, X.; ZHAO, X.; WEI, L. Improved blood compatibility and cyto-compatibility of Zn-1Mg via plasma electrolytic oxidation. *Materialia*, v. 5, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100244>. Acesso em: 20 fev. 2023.

SHERRY, M. L.; CHARLOTTE, H.; DUANE, U. Nutrition and Nutritional Diseases. In: SONIA, W. C. *The Laboratory Primate*,. Academic Press: Londres, 2005. p. 181-208.

SIDDIQI, K. S.; RAHMAN, A.; HUSSEN, A. Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Activity Against Microbes. *Nanoscale Research Letters*, v. 13, n. 141, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2532-3>. Acesso em: 20 fev. 2023.

SIEBER, M.; MEHNER, T.; DIETRICH, D.; ALISCH, G.; NICKEL, D.; MEYER, D.; SCHARF, I.; LAMPKE, T. Wear-resistant coatings on aluminium produced by plasma anodizing - A correlation of wear properties, microstructure, phase composition and distribution. *Surface and Coatings Technology*, v. 240, p. 96-102, Fev. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.021>. Acesso em: 20 fev. 2023.

SIEBER, M.; SIMCHEN, F.; MORGENSTERN, R.; SCHARF, I.; LAMPKE, T. Plasma Electrolytic Oxidation of High-Strength Aluminium Alloys - Substrate Effect on Wear and Corrosion Performance. *Metals*, v. 8, n. 5, Mai. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/met8050356>. Acesso em: 20 fev. 2023.

SIKDAR, S.; MENEZES, P. V.; MACCIONE, R.; JACOB, T.; MENEZES, P. L. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process—Processing, Properties, and Applications. *Nanomaterials*, v. 11, n. 6, Mai. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano11061375>. Acesso em: 20 fev. 2023.

SIMCHEN, F.; SIEBER, M.; KOPP, A.; LAMPKE, T. Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation - An Overview of the Process and Applications. *Coatings*, v. 10, n. 7, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/coatings10070628>. Acesso em: 20 fev. 2023.

SONG, H. J.; PARK, S. H.; JEONG, S. H.; PARK, Y. J. Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, n. 2, Jan. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.02.055>. Acesso em: 20 fev. 2023.

SOWA, M.; KAZEK-KESIK, A.; KRZAKALA, A.; SOCHA, R. P.; DERCZ, G.; MICHALSKA, J.; SIMKA, W. Modification of niobium surfaces using plasma electrolytic oxidation in silicate solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 18, p. 3129–3142, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2341-7>. Acesso em: 20 fev. 2023.

SOWA, M.; KAZEK-KESIK, A.; KRZAKALA, A.; SOCHA, R. P.; DERCZ, G.; MICHALSKA, J.; SIMKA, W. Modification of tantalum surface via plasma electrolytic oxidation in silicate solutions. *Electrochimica Acta*, v. 114, p. 627–636, Dez. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.047>. Acesso em: 20 fev. 2023.

SRINIVASAN, P. B.; LIANG, J.; BLAWERT, C.; STÖRMER, M.; DIETZEL, W. Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy. *Applied Surface Science*, v. 255, n. 7, p. 4212–4218, Jan. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.008>. Acesso em: 20 fev. 2023.

STOJADINOVIC, S.; TADIC, N.; CIRIC, A.; VASILIC, R. Photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup> doped HfO<sub>2</sub> coatings formed by plasma electrolytic oxidation of hafnium. *Optical Materials*, v. 77, p. 19–24, Mar. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.01.014>. Acesso em: 20 fev. 2023.

STOJADINOVIC, S.; TADIC, N.; RADIC, N.; STOJADINOVIC, B.; GRBÍĆ, B.; VASILIC, R. Synthesis and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO coatings formed by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, v. 276, p. 573–579, Ago. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.013>. Acesso em: 20 fev. 2023.

STOJADINOVIC, S.; TADIC, N.; VASILIC, R. Formation and characterization of ZnO films on zinc substrate by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, v. 307, p. 650–657, Dez. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.080>. Acesso em: 20 fev. 2023.

STOJADINOVIC, S.; TADIC, N.; VASILIC, R. Photoluminescence of Sm<sup>2+</sup> / Sm<sup>3+</sup> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings formed by plasma electrolytic oxidation of aluminum. *Journal of Luminescence*, v. 192, p. 110–116, Dez. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlum.2017.06.043>. Acesso em: 20 fev. 2023.

STOJADINOVIC, S.; TADIC, N.; VASILIC, R. Plasma electrolytic oxidation of hafnium. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 69, p. 153-157, Dez. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.08.011>. Acesso em: 20 fev. 2023.

STOJADINOVIC, S.; VASILIC, R.; RADIC, N.; TADIC, N.; STEFANOV, P.; GRBIC, B. The formation of tungsten doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation and their application in photocatalysis. *Applied Surface Science*, v. 377, p. 37-43, Jul. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.104>. Acesso em: 20 fev. 2023.

SUPURAN, C. T. Carbonic anhydrase activators. *Future Medicinal Chemistry*, v. 10, n. 5, Fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.4155/fmc-2017-0223>. Acesso em: 20 fev. 2023.

TABRIZI, M. A.; FERRE-BORRULL, J.; MARSAL, L. F. Advances in Optical Biosensors and Sensors Using Nanoporous Anodic Alumina. *Sensors*, v. 20, n. 18, Set. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s20185068>. Acesso em: 20 fev. 2023.

TILLER, J. C.; LIAO, C. J.; LEWIS, K.; KLIBANOV, A. M. Designing surfaces that kill bacteria on contact. *Applied Biological Sciences*, v. 98, n. 11, p. 5981-5985, Mai. 2001. <https://doi.org/10.1073/pnas.111143098>. Acesso em: 20 fev. 2023.

TRIVINHO-STRIXINO, F.; GUIMARÃES, F. E. G.; PEREIRA, E. C. Luminescence in Anodic ZrO<sub>2</sub> Doped with Eu(III) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 485, p. 766-775, Ago. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15421400801913444>. Acesso em: 20 fev. 2023.

TRIVINHO-STRIXINO, F.; SANTOS, J. S.; SIKORA, M. S. Electrochemical Synthesis of Nanostructured Materials. In: RÓZ, A. L.; FERREIRA, M.; JÚNIOR, O. N. O. *Nanostructures*. Elsevier, 2017. p. 53-103.

VENEZUELA, J.; DARGUSCH, M. S. The influence of alloying and fabrication techniques on the mechanical properties, biodegradability and biocompatibility of zinc: A comprehensive review. *Acta Biomaterialia*, v. 87, p. 1-40, Mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.01.035>. Acesso em: 20 fev. 2023.

WANG, G.; JIANG, W.; MO, S.; LINGXIA, X.; LIAO, Q.; HU, L.; RUAN, Q.; TANG, K.; MEHRJOU, B.; LIU, M.; TONG, L.; WANG, H.; ZHUANG, J.; WU, G.; CHU, P. K. Nonleaching Antibacterial Concept Demonstrated by In Situ Construction of 2D Nanoflakes on Magnesium. *Advanced Science*, v. 7, n. 1, Jan. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/advs.201902089>. Acesso em: 20 fev. 2023.

WANG, J. M.; TSAI, D. S.; TSAI, J. T. J.; CHOU, C. C. Coloring the aluminum alloy surface in plasma electrolytic oxidation with the green pigment colloid. *Surface and Coatings Technology*, v. 321, p. 164-170, Jul. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.04.038>. Acesso em: 20 fev. 2023.

WANG, J.; YAO, Z.; YANG, M.; WANG, Y.; XIA, Q.; JIANG, Z. A Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite coating via plasma electrolytic oxidation on Q235 carbon steel for Fenton-like degradation of phenol. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, p. 14927-

14936, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6613-5>. Acesso em: 20 fev. 2023.

WANG, K.; KOO, B. H.; LEE, C. G.; KIM, Y. J.; LEE, S. H.; BYON, E. Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 19, p. 866-870, Ago. 2009. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60366-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60366-0). Acesso em: 20 fev. 2023.

WANG, Y.; YU, H.; CHEN, C.; ZHAO, Z. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys. *Materials & Design*, v. 85, p. 640-652, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.086>. Acesso em: 20 fev. 2023.

WEI, Z.; BURWINKEL, M.; PALISSA, C.; EPHRAIM, E.; SCHMIDT, M. F. G. Antiviral activity of zinc salts against transmissible gastroenteritis virus in vitro. *Veterinary Microbiology*, v. 160, n. 3-4, p. 468-472, Dez. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vetmic.2012.06.019>. Acesso em: 20 fev. 2023.

YAO, W.; WU, L.; WANG, J.; JIANG, B.; ZHANG, D.; SERDECHNOVA, M.; SHULHA, T.; BLAWERT, C.; ZHELUDKEVICH, M. L.; PAN, F. Micro-arc oxidation of magnesium alloys: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 118, p. 158-180, Ago. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.11.053>. Acesso em: 20 fev. 2023.

YAO, Z.; HU, B.; SHEN, Q.; NIU, A.; JIANG, Z.; SU, P.; JU, P. Preparation of black high absorbance and high emissivity thermal control coating on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, v. 253, p. 166-170, Ago. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.032>. Acesso em: 20 fev. 2023.

YEROKHIN, A. L.; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy. *Surface and Coatings Technology*, v. 130, n. 2-3, p. 195-206, Ago. 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00719-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00719-2). Acesso em: 20 fev. 2023.

YEROKHIN, A. L.; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; DOWEY, S. J. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, v. 122, n. 2-3, p. 73-93, Dez. 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7). Acesso em: 20 fev. 2023.

YEROKHIN, A. L.; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science*, v. 200, n. 1-4, p. 172-184, Nov. 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00848-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00848-6). Acesso em: 20 fev. 2023.