



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – UFSCAR  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE – CCTS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, FÍSICA E MATEMÁTICA.  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

ANDRESSA RODRIGUES

**APLICAÇÃO DE PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) PARA SÍNTESE DE  
ÓXIDOS ANÓDICOS SOBRE ALUMÍNIO EM ELETROLITO CONTENDO ÍONS  $Ag^+$**

Sorocaba  
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – UFSCAR  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE – CCTS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, FÍSICA E MATEMÁTICA.  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

ANDRESSA RODRIGUES

**APLICAÇÃO DE PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO) PARA SÍNTESE DE  
ÓXIDOS ANÓDICOS SOBRE ALUMÍNIO EM ELETRÓLITO CONTENDO ÍONS  $Ag^+$**

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

Orientação: Prof<sup>o</sup>.Dr<sup>o</sup>. Francisco Trivinho Strixino  
Co-Orientação: Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Mariana Sikora

Sorocaba  
2020

Rodrigues, Andressa

Aplicação de Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) para síntese de óxidos anódicos sobre alumínio em eletrólito contendo íons Ag<sup>+</sup> / Andressa Rodrigues -- 2020.  
80f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba  
Orientador (a): Francisco Trivinho Strixino  
Banca Examinadora: Giovanni Pimenta Mambrini, Nilson Cristino da Cruz  
Bibliografia

1. Oxidação eletrolítica, . 2. Filmes antimicrobianos, . 3. Prata . I. Rodrigues, Andressa. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática  
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

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



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

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

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Andressa Rodrigues, realizada em 27/03/2020:



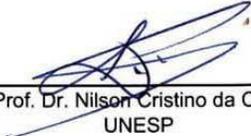
---

Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino  
UFSCar



---

Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini  
UFSCar



---

Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz  
UNESP

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Francisco Trivinho Strixino Giovanni Pimenta Mambrini, Nilson Cristino da Cruz e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.



---

Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino

**Aos que fazem parte da minha vida, e da minha história**

*“Sem sonhos, as perdas se tornam insuportáveis, as pedras do caminho se tornam montanhas, os fracassos se transformam em golpes fatais.*

*Mas se você tiver grandes sonhos...*

*Seus erros produzirão crescimento, seus desafios produzirão oportunidades, seus medos produzirão coragem...”*

*Augusto Cury*

Aos meus pais, Moacir e Elizete, à minha irmã Michelle, e ao meu namorado Vinicius. Se consegui chegar até aqui foi porque tenho vocês ao meu lado.

Vocês são os pilares da minha vida.

**Dedico este projeto à vocês!**

## **Agradecimentos**

Agradeço em primeiro lugar a Deus pela oportunidade de me aperfeiçoar profissionalmente com o mestrado, e por estar sempre me guiando durante toda esta trajetória.

Agradeço também aos meus pais e minha irmã, pelo apoio incondicional, pelo incentivo, pelos esforços, e pelos conselhos. Não tenho palavras o suficiente para agradecer-los. Agradeço também o meu namorado Vinicius, por me dar apoio nos momentos mais difíceis, por participar ativamente da minha vida cuidando de mim e se esforçando o máximo para tudo dar certo, por estar comigo sempre que precisei e por todo amor. Eu amo vocês demais!

Agradeço as pessoas que estiveram ligadas diretamente ao meu trabalho, me auxiliando e ajudando durante todos os anos de pesquisa, Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino, orientador que guiou meus passos na iniciação à pesquisa, compartilhando conhecimentos e incentivo ao estudo, incluindo especialmente a Dra. Janaina S. Santos, por todas as discussões científicas, ensinamentos, conversas e incentivo.

Agradeço também ao grupo de estudo GPSM-Nano, pela amizade e conhecimentos compartilhados.

Agradeço a todos os professores do curso de Pós-Graduação que foram essenciais para a minha formação profissional, e aos amigos da turma que estiveram sempre presente diariamente na minha vida.

Agradeço também ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz da Universidade Estadual de São Paulo pela contribuição ao trabalho e ao seu grupo de pesquisa do Laboratório de Plasma Tecnológico (LapTec), pelo auxílio durante algumas etapas do trabalho.

Agradeço também à Profa. Dr. Mariana de Souza Sikora do Departamento de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná e sua equipe de pesquisa pela contribuição com este trabalho e auxílio nos ensaios microbiológicos. E também a Prof. Dra. Iolanda Cristina Silveira Duarte, pelo conhecimento compartilhado durante as análises de microbiologia.

À Profa. Dra. Adriana O. Silva pela análise de RBS, pela amizade, conselhos e conhecimento compartilhado.

Ao CNPEM-LNNANO, pela possibilidade de utilização dos equipamentos de microscopia eletrônica (FEG-MEV-QUANTA)

Agradeço ao programa PPGCM-So e pela bolsa da CAPES-DS concedida, e as agências de fomento Fapesp e CNPq pelos recursos concedidos.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a construção deste trabalho de conclusão de curso.

## Resumo

RODRIGUES, A. Aplicação de Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) para Síntese de Óxidos Anódicos produzidos por PEO sobre Al em Eletrólito contendo íons  $\text{Ag}^+$ . Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 2020.

A crescente preocupação com a qualidade dos alimentos pelos consumidores, tem conduzido a indústria à novas tecnologias para garantir esta condição. Os filmes bactericidas surgem como um tipo de embalagem ativa que além de proteger e acondicionar o produto confere-lhe uma barreira extra contra agentes microbiológicos através de substâncias incorporadas à embalagem. Neste trabalho, a técnica de Oxidação Eletrolítica assistida à plasma (PEO) foi utilizada para produzir revestimentos de óxidos sobre um substrato metálico de Alumínio, cujas características de ser um metal leve, resistente, de baixo custo e reciclável, torna-o muito utilizado na indústria de embalagens alimentícias. No processo de PEO o metal é oxidado em alto campo elétrico, atingindo o potencial de ruptura do óxido, e complexos fenômenos físicos e químicos são observados sobre a superfície do substrato. A anodização foi realizada em modo galvanostático, com densidade de corrente de  $20 \text{ mA/cm}^2$ , e um eletrólito de Silicato de sódio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Além disso, prata iônica ( $\text{AgNO}_3$   $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) foi adicionada ao eletrólito visando a incorporação de Ag no revestimento de óxido a fim de conferir-lhe a propriedade de um filme antimicrobiano. Foram sintetizados óxidos em diferentes tempos de anodização (20 e 60 minutos), e a técnica de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) revelaram uma estrutura porosa irregular, e uma maior quantidade de Ag incorporada no filme de óxido para um menor tempo de tratamento. A análise de RBS confirmou a grande quantidade de Ag presente na superfície da amostra preparada em menor tempo de tratamento (S20Ag), bem como a presença de Oxigênio na superfície em todas as amostras. A análise de perfilometria demonstrou um aumento da rugosidade com o tempo de tratamento. Além disso, a análise de Raio-X revelou a presença da fase cristalográfica de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e a análise de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) revelou a presença de ligações Al-O, Si-O, Si-Al-O, e O-H. Por fim, o teste bactericida realizado com a bactéria *S. Aureus* mostrou que revestimentos produzidos em maior tempo de tratamento, independente da presença de Ag, resultou em maior inibição (~85%), e para menor tempo de tratamento a presença de Ag aumentou em até 6 vezes a atividade antimicrobiana do revestimento quando comparado ao revestimento sem Ag.

**Palavras chave:** Oxidação eletrolítica, filmes antimicrobiano, prata, embalagens alimentícias.

## Abstract

The growing concern with the quality of food by consumers, has led the industry to new technologies to guarantee this condition. Antimicrobial films appear as active packaging that, in addition to protecting and conditioning the product, also provides an extra barrier against microbiological agents through substances incorporated in the packaging. In this work, the plasma electrolytic oxidation (PEO) technique was used to produce oxide coatings on aluminum metallic substrate, whose characteristics of being a light, resistant, low-cost and recyclable metal, make it widely used in food packaging industry. In the PEO process, the metal is oxidized in a high electric field, reaching the potential for rupture of the oxide, and complex physical and chemical phenomena are observed on the surface of the substrate. This treatment is capable of promoting changes in the oxide film, improving their mechanical properties and resistance to corrosion. The anodization process was performed in galvanostatic mode, with a current density of 20 mA/cm<sup>2</sup>, and an alkaline electrolyte of 0.1 mol.L<sup>-1</sup> sodium silicate. In addition, ionic silver (AgNO<sub>3</sub> 1 mmol.L<sup>-1</sup>) was added to the electrolyte, due to its bactericidal property already known in the literature, and Ag particles are incorporated into the coating giving it the property of an antimicrobial film. Oxides were synthesized at different anodizing times (20 and 60 minutes), and the Scanning Electron Microscopy (SEM) technique coupled with the Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) technique revealed that a greater amount of Ag in the oxide film was achieved in a shorter treatment time, it was also possible to observe Ag particles deposited on the oxide surface in this condition. The RBS analysis confirmed the large amount of Ag present on the sample surface prepared in a shorter treatment time (S20Ag), as well as the presence of Oxygen on the surface due to the presence of aluminum oxide in all samples. The morphology of the films revealed a porous structure, and the profilometry analysis showed that the roughness of the films increases with the treatment time. In addition, the X-ray analysis revealed the presence of the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallographic phase and the Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis revealed the presence of Al-O, Si-O, Si-Al-O, and OH bonds. Finally, the bactericidal test carried out with the bacterium *S. Aureus* showed that coatings produced in a longer treatment time, regardless of the presence of Ag, resulted in greater inhibition (~ 85%), and for less treatment time the presence of Ag increased up to 6 times the antimicrobial activity of the coating when compared to the coating without Ag.

**Keywords:** Electrolytic oxidation, antimicrobial films, silver, food packaging.

# Sumário

Resumo.....	5
Abstract .....	6
Índice de figuras.....	9
Índice de tabelas.....	11
Índice de equações .....	12
1. Introdução .....	15
2. Referencial teórico .....	17
2.1 Parâmetros que influenciam as propriedades do óxido.....	20
2.2 PEO em Alumínio em diferentes aplicações.....	22
2.3 Indústria alimentícia e problemas de contaminação em embalagens.....	23
2.4 Atividade bactericida da prata e aplicação utilizando a técnica de anodização PEO.....	25
3. Objetivos .....	27
4. Metodologia .....	28
4.1 Reagentes.....	28
4.2 Anodização dos substratos de Alumínio .....	28
4.3 Preparação do eletrólito.....	28
4.4 Síntese do óxido pelo processo PEO.....	29
4.5 Técnicas utilizadas na caracterização dos revestimentos .....	31
4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva.....	31
4.5.2 Espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford.....	31
4.5.3 Difratomia de Raio-X.....	32
4.5.4 Espectroscopia de Infravermelho .....	33
4.5.5 Perfilometria.....	33
4.6 Teste de liberação de prata do revestimento .....	34
4.7 Teste bactericida dos revestimentos .....	35
4.7.1 Metodologia para formação de biofilme.....	35
4.7.2 Teste de atividade microbiano por ensaio dinâmico.....	37
5. Resultados e discussão .....	39
5.1 Características do transiente de tensão durante tratamento .....	39
5.2 Características morfológicas, microestruturais e composicional .....	42
5.3 Testes eletroquímicos de dissolução de Ag.....	58
5.4 Testes de ação bactericida .....	62
5.4.1 Metodologia de formação de biofilmes.....	62

5.4.2	Teste de atividade antimicrobiano por ensaio dinâmico .....	63
6.	Conclusão.....	68
7.	Referencias bibliográficas.....	70
8.	APÊNDICES.....	75
	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva .....	75
	Espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford (RBS) .....	76
	Difratometria de Raio-X.....	77
	Espectroscopia de Infravermelho .....	78

## Índice de figuras

<b>Figura 1:</b> Representação das curvas de anodização obtidas em regime galvanostático dependendo das condições experimentais utilizadas. Figura extraída da referência [33].....	18
<b>Figura 2:</b> Esquema ilustrativo dos equipamentos utilizados durante o processo de anodização .....	30
<b>Figura 3:</b> Esquema ilustrativo do método de análise de Espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford (RBS) .....	32
<b>Figura 4:</b> Esquema ilustrativo da metodologia de formação de biofilmes.....	37
<b>Figura 5:</b> Curvas ilustrando o transiente de tensão para anodização de Al em solução de silicato de sódio (Fig 5a e 5b) e solução de silicato de sódio contendo íons $Ag^+$ (Fig 5c e 5d) de acordo com as condições experimentais indicadas na Tabela 1. Inset: faixa ampliada do aumento inicial da tensão representando o início do processo PEO com visualização dos sparks com e sem íons de prata no eletrólito. ....	41
<b>Figura 6:</b> A), B), C) e D) Micrografias de MEV de superfície e E) Micrografia de MEV de superfície ampliada do quadrado indicado na Fig. 6C (o quadrado não está em escala) e F) Análise de Rugosidade dos revestimentos de óxido anódico obtidos para as amostras indicadas na Tabela 1. ....	43
<b>Figura 7:</b> Micrografias de MEV, mapa de cores EDS e análise de EDS em linha para revestimento de PEO produzido em Silicato de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $1 \text{ mmol.L}^{-1} AgNO_3$ após 20 minutos de anodização. ....	46
<b>Figura 8:</b> Espectro de RBS para o substrato de alumínio polido. ....	49
<b>Figura 9:</b> Espectro de RBS dos filmes de óxido produzidos através de anodização por PEO cuja condições experimentais estão expostas na tabela 2. ....	50
<b>Figura 10:</b> Gráficos de composição por simulação de camadas dos filmes de óxido produzidos pelo método de anodização por PEO com condições experimentais expostas na tabela 1 .....	52
<b>Figura 11:</b> Difratoograma de raios-X dos revestimentos obtidos por PEO.....	53
<b>Figura 12:</b> Difratoograma de Raio-X para o precipitado do eletrólito após anodização.....	56
<b>Figura 13:</b> Espectros de infravermelho dos revestimentos obtidos por PEO.....	57
<b>Figura 14:</b> Redissolução anódica de prata em (a) Solução $Ag^+/HNO_3$ (b) e (c) Filme $Ag-Al_2O_3$ produzidos com 20 minutos de anodização subsequente imersos por 2 semanas em $HNO_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e solução tampão fosfato.....	59
<b>Figura 15:</b> Redissolução anódica de prata em (a) Solução $Ag^+/HNO_3$ (b) e (c) Filme $Ag-Al_2O_3$ produzidos com 60 minutos de anodização subsequente imersos por 2 semanas em $HNO_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e solução tampão fosfato.....	60
<b>Figura 16:</b> Redissolução anódica de prata em (a) Solução $Ag^+/HNO_3$ (b) e (c) Filme $Ag-Al_2O_3$ produzidos com 20 e 60 minutos de anodização subsequente imersos em $HNO_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ; por 12 semanas; (d) e (e)	

Filme Ag-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> produzidos com 20 e 60 minutos de anodização subsequente imersos em solução tampão fosfato por 12 semanas.....	61
<b>Figura 17:</b> Foto representativa da atividade microbiana da amostra S60 em comparação com a amostra controle.....	64
<b>Figura 18:</b> Foto representativa da atividade microbiana da amostra S60Ag em comparação com a amostra controle.....	65
<b>Figura 19:</b> Foto representativa da atividade microbiana da amostra S20 em comparação com a amostra controle.....	65
<b>Figura 20:</b> Foto representativa da atividade microbiana da amostra S20Ag em comparação com a amostra controle.....	66

## Índice de tabelas

<b>Tabela 1:</b> Condições experimentais estudadas .....	31
<b>Tabela 2:</b> Parâmetros utilizados nas medidas de rugosidade dos revestimentos obtidos por PEO .....	34
<b>Tabela 3:</b> Análise semiquantitativa de EDS dos revestimentos obtidos por PEO.....	48
<b>Tabela 4:</b> Tamanho de cristalito calculado com os picos dos difratogramas mostrados na figura 11 e calculado a partir da fórmula de Scherrer. ....	54
<b>Tabela 5:</b> Respostas obtidas pela análise de formação de biofilmes nos revestimentos obtidos por PEO.	62
<b>Tabela 6:</b> Média e desvio padrão da eficiência de inibição dos filmes de Alumina; valores que compartilham a mesma letra não apresentam diferença estatística. ....	64

## Índice de equações

**Equação 1:** Decomposição do óxido de alumínio por um mecanismo de transferência de prótons

**Equação 2:** Formação de um sal solúvel pela reação de íons de alumínio com os ânions do eletrólito

**Equação 3:** Dissolução do alumínio por presença de nitratos

**Equação 4:** Dissolução do óxido de alumínio por presença de nitratos.

**Equação 5:** Equação de Scherrer para cálculo do tamanho de cristalito

**Equação 6:** Equação de Scherrer para correção do alargamento do pico.

**Equação 7:** Média aritmética para cálculo de rugosidade

**Equação 8:** Contagem de unidades formadoras de colônia (UFC)

**Equação 9:** Cálculo da porcentagem de inibição bacteriana

**Equação 10:** Reação da Ag com íons do sal proveniente do eletrólito com formação de sal.

**Equação 11:** Equação da Lei de Bragg.

**Equação 12:** Equação da porcentagem de transmitância de filmes analisado por Espectroscopia de Infravermelho.

## 1. Introdução

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na Terra, e o metal mais comum na crosta terrestre, sendo encontrado principalmente como silicatos, óxidos e hidróxidos. É um metal com propriedades atrativas para as indústrias automotivas, aeroespacial, naval e doméstica, por se tratar de um metal leve com baixa densidade, durável, com boa condutividade térmica e elétrica, resistente e dúctil. O alumínio metálico oxida espontaneamente e imediatamente quando exposto ao oxigênio do ar e forma uma fina camada passiva que protege o metal da oxidação e corrosão. Entretanto, essa camada protetiva pode ser facilmente danificada e perdida quando exposto a ambientes adversos.[1] Além disso, o alumínio também é amplamente utilizado em embalagens alimentícias, uma vez que trata-se de um material de baixo custo, reciclável e que possui as características necessárias para manter a integridade do alimento. Segundo CETEA (Centro de tecnologia da embalagem) a ampla utilização de embalagens metálicas no acondicionamento de alimentos é decorrente de propriedades como impermeabilidade, hermeticidade, baixo peso, e facilidade de moldagem. A embalagem de um alimento é responsável por manter a proteção e conservação do mesmo contribuindo para o aumento de sua vida útil, além de contribuir para a segurança do consumidor, uma vez que podem originar contaminação física, química e mesmo microbiológica.

Além do mais, segundo dados da Food and Agriculture Organization (FAO) aproximadamente 1/3 dos alimentos destinados ao consumo humano são perdidos no mundo devido a deterioração por microrganismos. Tal desperdício ocorre em toda a cadeia produtiva, desde o campo até o consumidor final. Os microrganismos necessitam de condições favoráveis para o seu crescimento, e alguns fatores que influenciam no crescimento de microrganismos são a atividade de água (aw), o pH, o potencial de oxirredução (Eh), a composição química (presença de nutrientes), a presença de inibidores antimicrobianos naturais, a própria estrutura biológica que pode representar uma barreira a multiplicação microbiana, além de fatores extrínsecos como temperatura, umidade relativa de equilíbrio e a atmosfera gasosa.

Assim, tem-se estudado formas de minimizar o crescimento de microrganismos a fim de aumentar a qualidade e a vida de prateleira dos alimentos, sendo destaque estudos sobre embalagens que além de acondicionar o produto possuem propriedades ativas sobre o produto,

como por exemplo, absorção de compostos que favorecem a deterioração, ou liberação de compostos que aumentam a vida-de-prateleira. Além disso, dentro do desenvolvimento de embalagens ativas está também os filmes antimicrobianos, cujo diferencial é a adição de uma barreira extra (microbiológica) frente às barreiras físicas (oxigênio e umidade). Esse tipo de embalagem apresenta substância antimicrobiana incorporada e, ou imobilizada no material da embalagem, sendo capaz de inibir ou eliminar o crescimento de microorganismos deterioradores ou patogênicos.

Estudos mostram que substâncias como nisina, natamicina, pediocina, alil-isotiocinato já tem sido utilizada como composto antimicrobiano presente em embalagens ativas, porém, poucos trabalhos utilizam a prata para este fim, mesmo sua atividade bactericida já sendo bem conhecida na literatura.[2-4].A modificação de superfície é um dos métodos que podem ser utilizados para a incorporação de substâncias antimicrobianas em materiais metálicos. Atualmente, os principais tipos de tratamento de superfícies são corrosão/oxidação ácida, irradiação por plasma a frio [5, 6], pulverização a plasma de baixa pressão [7], eletrodeposição [8], deposição química a vapor [9, 10], deposição física de vapor [11], deposição de camada atômica [12], anodização[13-15], e oxidação eletrolítica a plasma (PEO)[16-18]. Esta última vem chamando a atenção da comunidade científica por se tratar de uma técnica ambientalmente amigável e capaz de produzir filmes de óxidos bem aderidos a superfície do substrato controlando a morfologia e composição do revestimento formado. O processo de PEO se caracteriza pela obtenção de óxidos anódicos por anodização em alto campo elétrico, onde metais válvulas são polarizados anodicamente para formação de um filme de óxido com alta resistência elétrica e mecânica. [19] O primeiro uso para tais materiais de óxido crescido sob um substrato de metal foi em capacitores, entretanto viu-se que este novo material também possui potencial para outras aplicações tais como proteção a corrosão, na indústria de microeletrônica, em templates para eletrodeposição de metais e semicondutores, implantes, catálise, entre outras. [20, 21]

Mais recentemente, pesquisadores têm ampliado o campo de aplicações de revestimentos obtidos por PEO através da incorporação de partículas no filme de óxido, com o objetivo de aprimorar ou adquirir novas propriedades físicas e químicas. Em ligas de Mg por exemplo, tem se destacado partículas de  $Al_2O_3$ , SiC e  $TiO_2$  para melhora nas propriedades mecânicas e tribológicas do revestimento produzido, assim como para ligas de Al, as principais partículas utilizadas para

este fim são  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  e Fe. [22] Sendo assim, a adição de partículas à revestimentos depende das propriedades intrínsecas da partícula visando melhorar ou adicionar novas propriedades ao revestimento formado.

Existem inúmeros trabalhos na literatura que ilustram o papel da prata como agente bactericida, entretanto poucos deles utilizam como método de tratamento o processo de PEO [23, 24] Dentre eles, pode-se citar estudos com ligas de Titânio que utilizam partículas de hidroxiapatita, CaP e Ag no filme de óxido visando sua utilização em implantes para superfícies biocompatíveis e bactericidas. [25] Em substrato de Al, um dos trabalhos de Cerchier et al demonstrou que o revestimento produzidos por PEO na presença de prata no eletrólito resultou em superfícies com maior resistência a corrosão e sua atividade bactericida foi eficiente para as bactérias E. Coli e S. Aureus, bem como demonstrou também que este novo revestimento é eficaz para superfícies com propriedades fungicida. [26-28] Com isso, tem-se que revestimentos de PEO com prata tem grande potencial para utilização na indústria alimentícia uma vez que o tratamento é relativamente rápido de apenas uma etapa de anodização e que pode ser utilizado para tornar as embalagens alimentícias mais resistentes a fungos e bactérias. Sendo assim, pretende-se neste trabalho utilizar da técnica de PEO para sintetizar óxidos de alumínio (substrato) com incorporação de prata proveniente do eletrólito a fim de produzir revestimentos resistentes à corrosão e bactericidas. Além disso, serão estudados diferentes tempos de anodização a fim de verificar mudanças na incorporação de prata no filme de óxido, e a propriedade bactericida do revestimento será analisada para a bactéria gram-positiva *S. Aureus*.

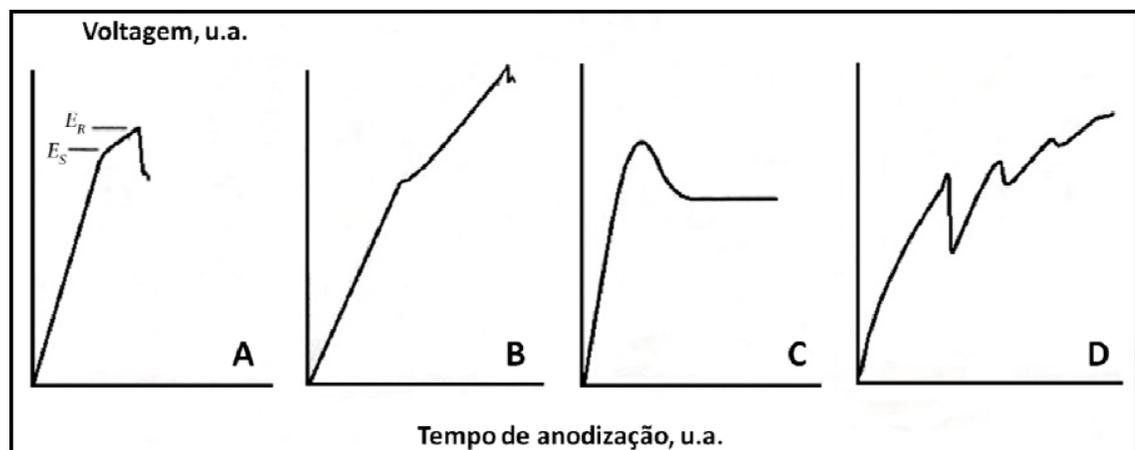
## 2. Referencial teórico

Sabe-se que o Alumínio pertence a um grupo de metais denominados “metais válvulas”, nos quais se pode obter através de tratamentos químicos ou eletroquímicos, uma camada de óxido na superfície do metal, de modo a adquirir novas propriedades físicas e químicas. Segundo Chappell e Leach [29] os metais válvulas são caracterizados por serem metais com boa condução de corrente elétrica quando polarizado catodicamente em contato com um eletrólito apropriado. Contudo, quando polarizados anodicamente podem formar os filmes de óxidos em sua superfície. Os filmes de óxidos anódicos formados por esses tipos de metais apresentam propriedades bastante

interessantes, tais como alta resistência mecânica, baixa condutividade térmica, elevado ponto de fusão, e resistência a corrosão, o que faz com que este tipo de material seja alvo de estudo de pesquisadores desde a década de 50, pois possui uma vasta gama de aplicações, como por exemplo, construção de dispositivos eletrônicos, e materiais de proteção à corrosão [21, 30, 31]

O crescimento do óxido da superfície de um metal válvula se dá por meio de um processo simples denominado anodização. Trata-se de uma técnica eletroquímica que promove a criação de uma película de óxido junto à superfície do metal. A anodização pode ser realizada em dois diferentes regimes: (i) potenciostático, onde a grandeza que permanece constante é o potencial elétrico aplicado, medindo-se, portanto a variação de corrente em função do tempo e (ii) galvanostático, onde a grandeza que permanece constante é a corrente elétrica, obtendo como resposta a medição da variação do potencial em função do tempo.[32] Na Figura 1, estão representadas algumas curvas de anodizações em regime galvanostático, onde podem ocorrer diferentes processos dependendo das condições experimentais utilizadas.

**Figura 1:** Representação das curvas de anodização obtidas em regime galvanostático dependendo das condições experimentais utilizadas. Figura extraída da referência [33]



Fonte: PARKHUTIK, V. Moderns Aspects of Electrochemistry 1992.

As curvas A e B representam anodizações galvanostáticas onde o eletrólito utilizado é inerte a camada de óxido formada, alcançando a ruptura dielétrica do óxido. Esse processo no qual os valores de potencial ultrapassam a espessura crítica da camada de óxido formada, causam a ruptura mecânica do mesmo, e com isso, processos que são característicos da ruptura dielétrica podem ser

observados, como a oscilação do potencial, a intensa evolução de gás, e a formação das primeiras descargas elétricas na superfície do eletrodo de trabalho. O evento de ruptura dielétrica está indicado na curva A como ES, ponto onde observa-se que o coeficiente angular da reta muda significativamente [33]. Já as curvas C e D representam situações no qual o eletrólito utilizado na anodização é capaz de promover a dissolução do óxido formado por auxílio do campo elétrico imposto, como é o caso para o óxido de Alumínio. Assim, na curva C tem-se um valor máximo de potencial atingido, que posteriormente cai para um valor estacionário, não atingindo portanto a ruptura eletrolítica. Trata-se de uma anodização realizada comumente em eletrólitos contendo ácido sulfúrico, ácido oxálico, e ácido fosfórico, onde forma-se uma camada de alumina anódica porosa, caracterizada pela formação de poros regulares e auto-organizados na superfície do eletrodo. [15]. Por outro lado, a curva D é caracterizada pela oscilação do potencial devido ao processo de destruição e reconstrução do óxido, processo que alterna a exposição do substrato metálico abaixo da película do dielétrico, fazendo o potencial oscilar. [32]

Para que se alcance a ruptura dielétrica do filme de óxido, é necessário um alto campo elétrico, no qual o potencial alcançado deve ultrapassar o potencial crítico de ruptura do material. Isso faz com que o filme de óxido passivo formado na superfície do eletrodo se rompa. Esse processo de ruptura eletrolítica é caracterizado pela liberação de energia na forma de calor e luz, pela presença de descargas elétricas na superfície do eletrodo, evolução intensa de gás oxigênio e também pela oscilação dos valores de potencial. [34-36] Todo esse processo é conhecido atualmente como Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), mas que também pode ser encontrado com outras denominações como “micro-plasma oxidation”, “spark anodization”, “micro-arc oxidation (MAO)”. [33, 36]

Ao se analisar a interface óxido/eletrólito tem-se que os eventos que caracterizam o processo de PEO tem grande importância, afinal, devido a presença do alto campo elétrico tem-se a formação dos sparks (centelhas) que ocorrem na superfície da amostra e é responsável pela estrutura morfológica do óxido formado. Apesar dos sparks terem seu tempo de vida relativamente curto, na ordem de milissegundos, [37] eles causam um aumento localizado de temperatura que pode causar a cristalização do óxido em camadas mais internas do eletrodo. Estudos feitos por Hussein et al. [38] em condições de anodização do Alumínio mostraram que a temperatura dos sparks durante a anodização oscila entre  $4.500 \pm 450$  K e  $10.000 \pm 1.000$  K. Esses altos valores de

temperatura podem ser os responsáveis pela cristalização do óxido que acontece em locais adjacentes à ocorrência dos sparks. Isso demonstra a intensa dissipação de calor existente na interface óxido/eletrólito durante a anodização. Mais recentemente, Sikora et al. [39] demonstraram através de um modelo teórico a propagação de energia térmica relacionada ao processo de PEO, alcançando temperaturas em torno de 2700K até uma distância de 50 nanômetros no interior do eletrólito. Interessante notar que na direção do óxido, essa propagação é centenas de vezes maior.[40]

Todos os eventos acima citados estão associados ao processo de ruptura dielétrica ao qual o óxido fica exposto quando em alto campo elétrico. Esses eventos são de natureza complexa e sofrem grande influência das condições experimentais utilizadas. Desse modo, considera-se verificar modificações causadas pela presença dos eventos de ruptura sobre o filme de óxido avaliando suas propriedades físicas e químicas e sabendo que partículas e moléculas que constituem o eletrólito também ficam expostos a esses fenômenos durante o regime de PEO.

## **2.1 Parâmetros que influenciam as propriedades do óxido.**

De acordo com o que foi discutido na seção anterior, os principais fatores da síntese que podem afetar as propriedades do óxido são o regime e o tempo de anodização, a composição e concentração do eletrólito utilizado, a temperatura da solução e a presença de aditivos no eletrólito.

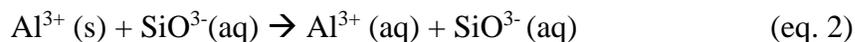
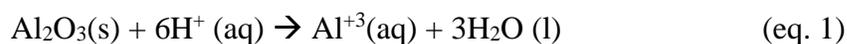
A concentração do eletrólito é um parâmetro relevante para as propriedades finais do óxido formado, afinal, a solução eletrolítica atua como fonte de íons oxigênio que contribui para a formação do óxido, e fonte de ânions, que são incorporados no eletrodo. Assim, com o aumento da concentração do eletrólito, ocorre também um aumento da incorporação de íons no eletrodo durante o crescimento do óxido.[32, 40]

A incorporação de íons no eletrodo, dependendo de seu tamanho e do tipo de ligação formada com o óxido, pode facilitar ou dificultar a difusão dos íons de oxigênios. De acordo com Leach [41] os ânions menores, quando intercalados no óxido, diminuem as vacâncias de oxigênios, dificultando assim a difusão dos íons de oxigênio durante a formação do óxido. Isso faz com que o potencial aumente para manter constante a densidade de corrente, favorecendo a ruptura do óxido.

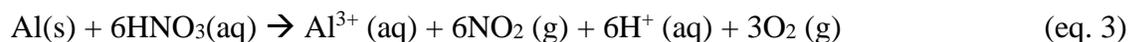
Além disso, a incorporação de ânions do eletrólito afeta também o processo de dissolução do óxido, de modo que em eletrólitos ácidos a incorporação dessas espécies é intensificada, favorecendo a dissolução do óxido e resultando em uma estrutura porosa que não permite o sistema entrar em ruptura, pois a espessura do óxido não atinge a espessura crítica de ruptura eletrolítica. Já em eletrólitos básicos, dependendo da corrente elétrica aplicada, pode levar a formação de um filme barreira sem a presença de poros e com elevada densidade de microfissuras em toda a superfície do substrato.[32, 37]

Já a variação da corrente elétrica está diretamente relacionada com o número de transporte de cátions e ânions e, conseqüentemente, com a velocidade das reações, fazendo com que a adsorção de ânions na superfície do eletrodo seja favorecida ou não dependendo da corrente aplicada. Ao aumentar a adsorção de ânions na superfície, intensifica-se o processo de dissolução do óxido pela presença de sais solúveis.[42, 43]

A dissolução do óxido pode ocorrer de duas maneiras diferentes, através da dissolução química, e da dissolução assistida pelo campo elétrico [19, 32]. Essa dissolução é aquela que ocorre devido à presença de um campo elétrico, e envolve dois estágios (i) decomposição do óxido por um mecanismo de transferência de prótons, (ii) formação de um sal solúvel pela reação de íons metálicos com os ânions do eletrólito. As reações que exemplificam esses dois estágios são indicadas pelas equações 1 e 2:



Por outro lado, a dissolução de natureza química acontece na presença de ânions agressivos, como fluoretos, cloretos, e nitratos. Nesses casos, pode ocorrer tanto a dissolução do óxido quanto do próprio metal. Um exemplo para o alumínio é a sua dissolução por ácido nítrico, como representado pelas equações 3 e 4:



Dessa forma, é possível enxergar como as impurezas presentes no eletrólito podem influenciar as propriedades do óxido formado, e também nos parâmetros em que ocorre a ruptura do mesmo.

Outra variável é o efeito da temperatura do eletrólito. No entanto, esta não tem influência direta no processo de ruptura, mas pode afetar a viscosidade do solvente influenciando indiretamente os mecanismos de transporte no eletrólito.[44] Desta forma, ela atua principalmente nos processos de dissolução do óxido e dissolução das espécies em solução.

Além disso, durante o processo de ruptura eletrolítica pode ocorrer também a cristalização do óxido, que pode ocorrer tanto internamente a camada de óxido formado quanto na superfície externa do óxido, modificando as propriedades finais do filme. Segundo Parkhutik [32], durante o processo de crescimento do óxido, a cristalização ocorre em locais adjacentes aos pontos de ruptura eletrolítica. Uma das hipóteses citadas por Yahalom e Zahavi [45] é que a cristalização é resultado de um aquecimento local do óxido devido a falhas mecânicas, já que a corrente elétrica se concentra nesses pontos. [32, 37, 42]

Por fim, como consequência do processo de ruptura, o óxido formado apresenta pontos cristalinos, rachaduras e microfissuras que podem degradar permanentemente as propriedades dielétricas se o óxido for deixado por um tempo prolongado sob as condições de ruptura. [42] Dessa forma é imperativo encontrar as condições adequadas de PEO para se obter revestimentos específicos.

## **2.2 PEO em Alumínio em diferentes aplicações**

Atualmente é possível encontrar diversas aplicações para revestimentos obtidos por PEO, uma vez que o desenvolvimento desta técnica vem ganhando espaço na ciência pela obtenção de revestimentos que agregam novas propriedades em substratos metálicos.

Inicialmente o primeiro uso para tais materiais de óxido crescido sob um substrato de metal foi em capacitores e dispositivos eletrônicos. O alumínio, por suas características intrínsecas já citadas anteriormente, é um metal que possui uma grande variedade de aplicações, e que podem ainda ser aprimoradas e/ou adquiridas com o método de tratamento de superfície por PEO.

Encontram-se estudos que utilizam Alumínio modificado por PEO principalmente para o aprimoramento de suas propriedades tribológicas, mecânicas, e protetivas, sendo o aumento da resistência à corrosão um exemplo de propriedade protetiva que é desejada e alcançada com o tratamento por PEO.

Mais recentemente, novas aplicações vêm sendo estudadas a partir da incorporação de espécies provenientes do eletrólito no filme de óxido formado durante o processo de anodização por PEO. As partículas incorporadas no filme de óxido podem ter características inertes, ou serem reativas com o óxido formado.[22] Estudos realizados por Arrabal et al mostram que a dureza do revestimento pode ser aumentada via adição de partículas de alta dureza, como por exemplo, partículas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [46]. A adição de partículas como ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e Fe facilitam a formação de filme de óxido mais espesso ou mais denso, que também podem fornecer mais dureza aos revestimentos de PEO, devido a diminuição da porosidade dos revestimentos formados. [47-49] Estudo com nanotubos de carbono de parede múltipla também foi realizado por Lee et al, para o aumento da resistência a corrosão e teve objetivo alcançado satisfatoriamente. [50] Recentemente, visando obter a propriedade de um super condutor, Aliasghari et al, adicionou partículas de MgB<sub>2</sub> no eletrólito com substrato de Al durante o processo de PEO.

A propriedade de um revestimento bactericida é bem desenvolvida para substratos de Titânio.[51] Entretanto, poucos são os trabalhos que procuram desenvolver a propriedade de superfícies antimicrobiana em substrato de alumínio. Um estudo feito por Cerchier et al mostrou que a incorporação de Ag em filmes de óxidos anódicos pode promover a atividade bactericida desejada em bactérias do tipo E. Coli e S. Aureus. [27]. Além disso, este mesmo grupo mostrou que os revestimentos produzidos com incorporação de Cu adquiriram uma propriedade chamada antifouling, que dificulta a proliferação de algas sobre a superfície. [26]

### **2.3 Indústria alimentícia e problemas de contaminação em embalagens**

A qualidade de embalagens alimentícias é um fator importante e de grande relevância quando se trata de alimentação e saúde, além de que recipientes descartáveis usados para levar os alimentos representam uma fonte significativa de resíduos e impactos ambientais. Nesse aspecto as embalagens metálicas como Al ganham mercado por ser um metal totalmente reciclável.

Segundo o centro de tecnologia da Embalagem (CETEA), a ampla utilização de embalagens metálicas no acondicionamento de produtos alimentícios deve-se às suas características de impermeabilidade, hermeticidade, baixo peso, e facilidade no processo de moldagem, além de suas propriedades de resistência mecânica e térmica.

A conservação de alimentos é uma das grandes preocupações da humanidade atualmente, visto que durante toda a cadeia produtiva estão sujeitos a diversos modos de deterioração principalmente pela presença de microorganismos. Desse modo, até as embalagens alimentícias além de sua característica principal de proteger o alimento, deve auxiliar em sua conservação.

Segundo dados da Food and Agriculture Organization (FAO) (2011), aproximadamente 1/3 de todos os alimentos destinados ao consumo humano são perdidos em todo o mundo, o que chega a totalizar 1,3 bilhões de toneladas de alimentos perdidos anualmente.[52]

Dentre os principais microorganismos patógenos transmitidos por alimentos se destacam a *Salmonella*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Bacillus cereus*. Porém, muitos outros organismos podem ser os causadores da deterioração dos alimentos. [53] A intoxicação alimentar se caracteriza por se tratar de uma doença proveniente da ingestão de alimentos contaminados, e mais da metade dos casos de intoxicação alimentar é causado por bactérias que provocam sintomas como diarreia, vômitos e dores abdominais.

Desse modo, é notável a importância de ações que visem a diminuição da contaminação dos alimentos, tanto por evitar desperdícios quanto a transmissão de doenças. Existem algumas condições que são favoráveis a proliferação de microorganismos, podendo ser características inerentes aos próprios alimentos ou condições extrínsecas. Os fatores que influenciam no tipo e no crescimento de filmes microbianos são a atividade de água (aw), o pH, o potencial de oxirredução (Eh), a composição química (presença de nutrientes), e a presença de inibidores antimicrobianos naturais, além dos fatores extrínsecos como temperatura, umidade relativa, e a atmosfera gasosa. Isso sem contar microorganismos que possuem a capacidade de adaptação, e conseguem se multiplicar mesmo em condições adversas.

Sendo assim, a embalagem alimentícia é um método de preservação do alimento que auxilia no combate a contaminação, entretanto sua tecnologia pode ser aprimorada através da utilização de substâncias que possuam a característica de inibir o crescimento microbiano, como a Ag, já bem difundida na literatura por tal propriedade. [4]

## 2.4 Atividade bactericida da prata e aplicação utilizando a técnica de anodização PEO

O tratamento eletroquímico como a anodização vem sendo utilizado como forma de promover uma modificação da superfície de materiais, a fim de se obter materiais com novas propriedades. Assim, a incorporação de partículas presentes no eletrólito na camada de óxido formada vem a ser uma alternativa para a criação destes novos materiais.

Alguns metais tem sido usado há séculos pelo seu efeito antimicrobiano, tais como Prata, Ouro, Cobre e Zinco, cada um com diferentes propriedades e abrangências de atividade. A prata possui esse efeito bactericida conhecido desde 1000 a. C. quando vasos de prata eram utilizados para conservar a potabilidade da água. [54]

Um estudo feito por Agnihotri et al. [55] e também por Ivan Sondi et al [56] mostrou que ao introduzir as nanopartículas de prata em soluções contendo bactérias do tipo *Escherichia Coli* e também *Bacillus subtilis* houve um impacto no crescimento desses microorganismos. O crescimento bacteriano diminuiu de acordo com o aumento da concentração de nanopartículas. Já, pesquisadores como Angelov e Stoyanova [57] estudaram o efeito bactericida da prata sobre um substrato de alumina, fazendo um estudo comparativo do substrato com e sem a presença da prata, demonstrando que somente a alumina não possui nenhum efeito bactericida, sendo este efeito característico da prata. Esse estudo foi realizado com as bactérias *E. Coli* e *Pseudomonas putida*.

Sabe-se que o efeito bactericida da prata pode estar associado também ao tipo de bactéria dependendo de suas características. Bactérias gram-positivas e gram-negativas possuem estruturas diferentes em sua parede celular, e na espessura da camada de peptídeoglicano. Assim, um estudo feito por Jun Shung et al. [2] mostrou que para bactérias gram-positivas o efeito bactericida é menor do que para bactérias gram-negativas, pois a espessura da membrana de peptídeoglicano é maior nas bactérias gram-positivas, dificultando assim a entrada da prata no interior da célula.

O mecanismo de inibição de microorganismos pela prata é parcialmente conhecido. Autores como P. Dibrov et al. [58] e Duncan [59] apontam que a prata ao estar no interior da célula é capaz de alterar a produção de energia celular através da interação com os grupos  $-SH$  presentes nas proteínas inativando-as, e com isso ocorre uma diminuição da permeabilidade da membrana bacteriana, que pode causar a morte celular. Sondi e colaboradores também reportaram esse mecanismo, onde a morte da célula está associado à permeabilidade da membrana. [31, 34, 35].

Outra hipótese é a perda da capacidade de replicação da célula, ocasionando em um dano no DNA e, conseqüentemente, a geração de radicais livres e então a apoptose celular. [60]

Estudos apontam também diferenças na atividade bactericida da Ag dependendo do grupo da bactéria, gram-positiva ou gram-negativa, pois diferem acentuadamente em suas paredes celulares. A parede celular das bacterianas Gram-positivas são muito mais espessas do que as Gram-negativas, o que causa uma maior proteção para as bactérias gram-positivas frente a agentes antimicrobianos. [3, 61]

Por fim, atualmente muitos trabalhos estão sendo realizados visando a incorporação de partículas em metais a partir do processo de PEO pois a modificação das propriedades dos revestimentos fornece uma multifuncionalidade para determinadas aplicações. O processo PEO é essencial para que ocorra a incorporação de impurezas presentes no eletrólito, visto que o processo de ruptura é um dos fatores que afeta diretamente esta condição. Assim, a incorporação de Ag através do processo PEO possui grande potencial para aplicabilidade em superfícies bactericidas, além de vantagem de ser sintetizados em etapa única.

### 3. Objetivos

Este trabalho tem por objetivo estudar os revestimentos formados por tratamento eletroquímico de oxidação eletrolítica à plasma (PEO) do alumínio com dopagem de prata sobre o filme de óxido formado. Pretende-se investigar as propriedades eletroquímicas, microestruturais e morfológicas que dependem diretamente das condições de anodização utilizada e da composição do eletrólito. Além disso, pretende-se analisar a viabilidade de aplicação deste novo revestimento como potencial para embalagens alimentícias através de testes bactericidas e de liberação de prata.

Objetivos específicos.

1. Preparar filmes de óxido de alumínio utilizando eletrólito de Silicato de sódio
2. Estudar a influência do tempo de anodização nas características do óxido formado
3. Investigar as propriedades dos filmes de óxido de alumínio dopados com prata obtidos em diferentes tempos de anodização.
4. Caracterizar o revestimento formado através das técnicas de MEV, EDS, DRX, RBS, e perfilometria.
5. Analisar o revestimento obtido através de propriedades eletroquímicas, microestruturais e morfológicas.
6. Testar o comportamento bactericida do revestimento formado através de PEO com presença de prata no eletrólito, visando sua aplicabilidade em embalagens alimentícias.
7. Testar a liberação de prata para o ambiente (alimento) através de técnicas eletroquímicas.

## 4. Metodologia

### 4.1 Reagentes.

- Ácido nítrico 65% PA - Qhemis
- Nitrato de prata PA – F. Maia QB
- Metasilicato de sódio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  $\geq 95\%$  - Sigma Aldrich
- Acetona PA - Anidrol
- Tampão fosfato pH 7
- Alumínio comercial 97%
- Água deionizada (DI) ultrapura

### 4.2 Anodização dos substratos de Alumínio

Foram anodizadas amostras de Alumínio 6061 com 97% de pureza. As amostras foram cortadas nas dimensões de 200 mm x 50 mm x 5 mm, e tais medidas foram escolhidas devido a corrente máxima permitida na fonte utilizada no sistema. Os cortes foram feitos por erosão a laser devido ao Alumínio em questão ter uma relativa dureza.

As amostras passaram previamente por processo mecânico de polimento, com lixas de granulometria #600 e #1200 respectivamente para diminuição da rugosidade superficial do alumínio aumentando a garantia de que o óxido tenha um crescimento uniforme e bem aderido no processo de anodização por PEO. Em seguida, as amostras foram deixadas em um béquer com agitação na presença de uma solução de detergente para limpeza por cerca de 5 minutos. Em seguida foram lavadas com acetona e água deionizada e deixadas para secar com ar atmosférico.

### 4.3 Preparação do eletrólito

O eletrólito utilizado neste estudo foi uma solução de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) com concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Tal concentração foi adotada após um período de teste para encontrar a concentração mínima necessária para atingir o processo de PEO e não haver desperdícios de

reagente. Além disso, é encontrado na literatura estudos que mostram a boa reprodutibilidade do processo de PEO com tal solução eletrolítica.[16, 27, 62, 63]

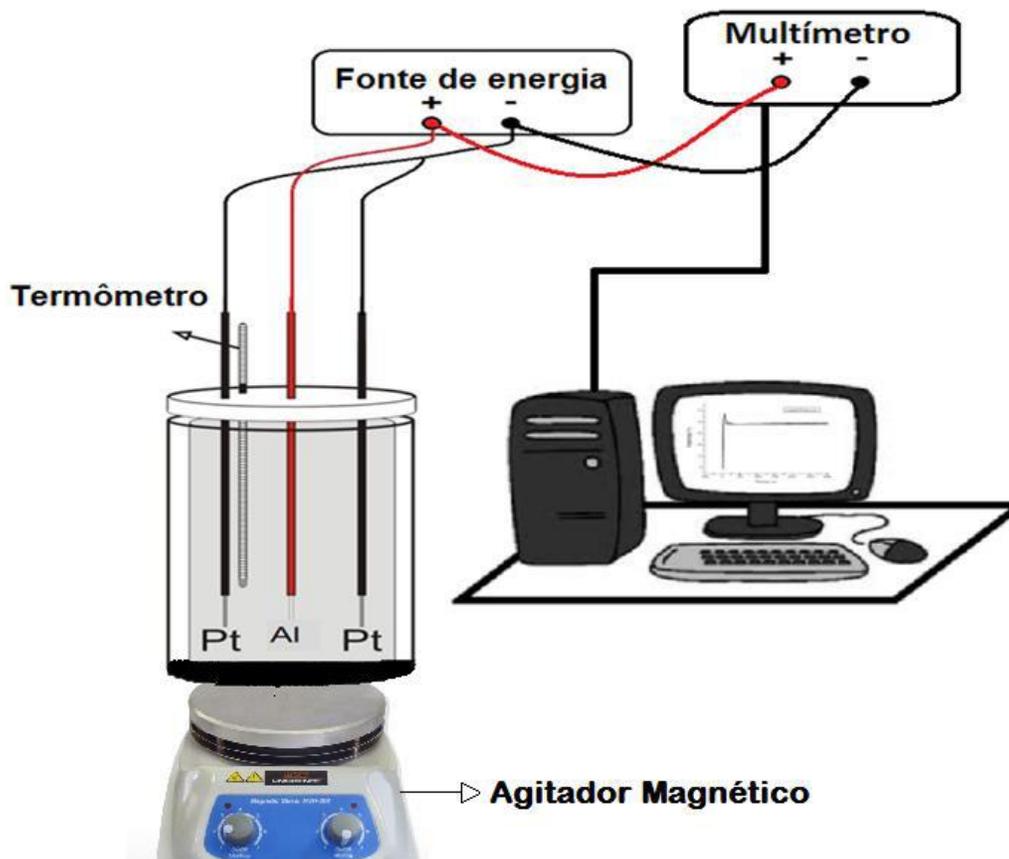
Para as amostras sintetizadas na presença de prata foi utilizado eletrólito de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ )  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Na preparação desta solução eletrolítica, verificou-se que ao misturar ambos os compostos (silicato de sódio e nitrato de prata) acontecia uma reação de precipitação, deixando partículas suspensas na solução. Sendo assim, esta solução foi preparada no volume exato utilizado no processo de anodização, a fim de garantir que todas as partículas suspensas na solução estariam na mesma quantidade quando transferidas para a cuba eletrolítica. Para isso, foi utilizado um balão volumétrico de 100 mL e para cada anodização foi preparada uma nova solução utilizada imediatamente após seu preparo. A quantidade de prata utilizada também foi adotada a partir de testes prévios, e também levando em conta a legislação que assume um valor máximo de mg presente no corpo humano. [18]

#### **4.4 Síntese do óxido pelo processo PEO.**

Os experimentos de anodização em modo galvanostático foram realizados no Grupo de Pesquisa em Tratamento de Superfícies e Materiais Nanoestruturados (GPSM-nano) na UFSCar-Sorocaba. As anodizações foram realizadas utilizando uma célula eletrolítica com sistema de resfriamento externo. No processo de anodização por PEO utilizou-se 100 ml de solução eletrolítica em cada anodização e manteve-se o sistema de resfriamento em  $25^\circ\text{C}$ . O eletrodo de trabalho (alumínio comercial) foi encapado com fita teflon deixando apenas uma área de  $1 \text{ cm}^2$  em contato com a solução eletrolítica (dimensões de  $1,0 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm} \times 0,05 \text{ cm}$ ).

A Figura 2 representa esquematicamente os componentes do processo de anodização por PEO empregado neste estudo. Há um suporte (tampa) onde o porta-amostra é fixado que permite o movimento vertical para que a amostra seja submergida na solução. Um parafuso instalado no suporte permite a sua fixação no porta-amostra e a repetibilidade da posição adequada para o tratamento. Foram utilizados contra-eletrodos de Platina, que também são fixados da mesma forma. Assim, tanto a área a ser tratada do eletrodo de trabalho quanto os contra-eletrodos ficam totalmente imersos na solução eletrolítica. O eletrodo de trabalho é posicionado paralelo e simetricamente aos contra eletrodos a fim de manter o campo elétrico sempre homogêneo, como mostra a Figura 2.

**Figura 2:** Esquema ilustrativo dos equipamentos utilizados durante o processo de anodização



Fonte: Elaborado pela autora.

Para a anodização galvanostática foi utilizada uma fonte de corrente contínua Keithley modelo 2410 SourceMeter acoplada a uma ponta de prova de alta tensão junto à fonte de corrente para que o sinal de tensão fosse dividido e mensurado. A ponta de prova de alta tensão utilizada foi a TEKTRONIX - P6015A. O equipamento utilizado para registrar o sinal de tensão durante o processo de anodização em regime de corrente constante é o e-Corder 410 da EDAQ®.

As anodizações foram feitas em regime galvanostático, com densidade de corrente de 20 mA/cm<sup>2</sup>, e as curvas de tensão vs. tempo foram obtidas através do software e-Chart View da EDAQ®. Foram realizados experimentos em dois tempos diferentes de anodização, 20 e 60 minutos, a fim de verificar se ocorrem mudanças morfológicas, composicional ou microestrutural com a variação do tempo de tratamento. Além disso, todos os experimentos foram mantidos sob a mesma potência de agitação (2%) com o auxílio de um agitador magnético, e a temperatura da solução

eletrolítica foi medida através de um Termopar mergulhado na solução eletrolítica. Na tabela 2 encontra-se as condições experimentais estudadas.

**Tabela 1:** Condições experimentais estudadas

<b>Amostra</b>	<b>Tempo de Anodização</b>	<b>Eletrólito</b>
<b>S20</b>	20	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 0,1mol.L <sup>-1</sup>
<b>S60</b>	60	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 0,1mol.L <sup>-1</sup>
<b>S20Ag</b>	20	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 0,1mol.L <sup>-1</sup> + $\text{AgNO}_3$ 1mmol.L <sup>-1</sup>
<b>S60Ag</b>	60	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 0,1mol.L <sup>-1</sup> + $\text{AgNO}_3$ 1mmol.L <sup>-1</sup>

#### 4.5 Técnicas utilizadas na caracterização dos revestimentos

##### 4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva

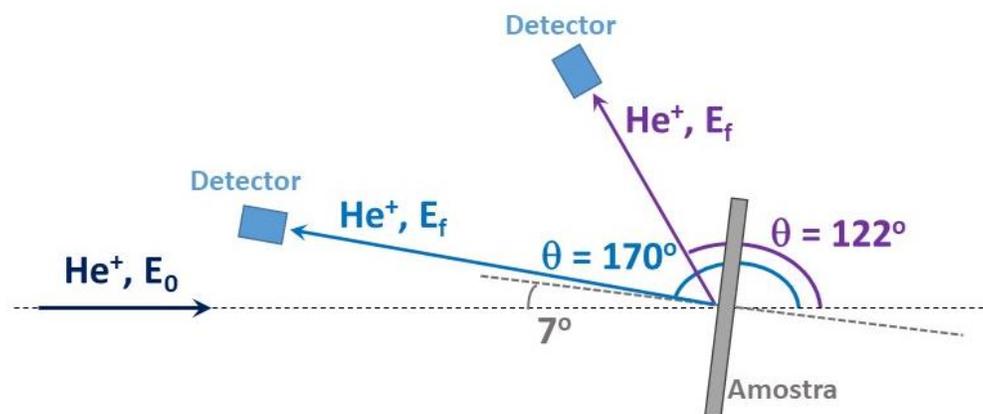
A caracterização da morfologia e composição dos revestimentos sintetizados por PEO foi realizado no equipamento E-SEM FEI Quanta 650 FEG de alta resolução, localizado no Laboratório Nacional de nanotecnologia em Campinas-SP. Foram obtidas imagens com aumentos de até 300.000x de aumento, utilizando o detector ETD (Detector de elétrons secundários para operação em alto vácuo). A análise de composição semi-quantitativa de EDS foi obtida usando um microscópio de bancada Hitachi TM300 Tabletop Microscope, localizado na UFSCar-Sorocaba. Todas as amostras foram fixadas no suporte para análise com o auxílio de uma fita carbono.

##### 4.5.2 Espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford

A medida de RBS foi realizada para determinar a composição e o perfil elementar em profundidade do filme de óxido. Essa técnica é utilizada para análise filmes finos pois a energia dos íons de alguns MeV limita a profundidade analisada em alguns  $\mu\text{m}$ , A análise foi realizada no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da USP. Utilizou-se feixe de He<sup>+</sup>, de energia 2,2 MeV obtido por um acelerador eletrostático Pelletron Tandem modelo 5SDH, com 1,094 MV de tensão aceleradora. As amostras analisadas foram

dispostas numa câmara de aço inox, acoplada ao acelerador e mantida em vácuo. O feixe incidiu nas amostras em uma direção de  $-7^\circ$  em relação a direção normal à superfície. Foram medidos os íons retroespalhados nas direções  $\theta = 170^\circ$  e  $\theta = 122^\circ$ , com acumulação de  $10 \mu\text{C}$  de carga, correspondente à aproximadamente 10 minutos para cada aquisição de dados. As medidas foram realizadas em duplicata para o substrato de alumínio e para as amostras submetidas às diferentes condições do plasma eletrolítico.

**Figura 3:** Esquema ilustrativo do método de análise de Espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford (RBS)



Fonte: Elaborada pela autora

A Análise dos espectros de RBS e a quantificação dos elementos é realizada através de um software chamado MULTI-SIMRA que permite realizar simulações simultâneas de diferentes espectros de uma mesma amostra, buscando minimizar o  $\text{Chi}^2$  dos ajustes e assim otimizar o processo e o resultado de quantificação dos elementos correspondente às medidas experimentais.

#### 4.5.3 Difratomia de Raio-X

Neste estudo a estrutura cristalina da camada de alumina sintetizada por PEO foi investigada no modo de Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD) usando um Shimadzu XRD-6100 com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) a 40 kV e 30 mA, localizado na UFSCar-Sorocaba. Os padrões GIXRD foram registrados na faixa  $2\theta$  de  $10-90^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$  (10 segundos por passo) e um valor  $\theta$  fixo de  $10^\circ$ .

Além disso, através da Equação de Scherrer foi calculado o tamanho de cristalito presente na estrutura cristalina estudada.

$$Dm = \frac{k \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{eq. 5})$$

Onde  $k$  é uma constante empírica,  $\lambda$  é comprimento de onda da radiação  $\text{K}\alpha_1$  do cobre (1,5405 Å),  $\beta$  corresponde à largura a meia altura do pico de difração e  $\theta$  é o ângulo de difração. A correção entre o alargamento do pico da amostra e o alargamento devido ao equipamento foi feita considerando-se a diferença entre alargamento do pico da amostra e o alargamento do pico de um padrão de silício, de acordo com a equação:

$$\beta = \sqrt{B^2 + b^2} \quad (\text{eq. 6})$$

Onde  $B$  corresponde à largura a meia altura do pico de difração da amostra e  $b$  à largura a meia altura do pico de difração do padrão.

#### 4.5.4 Espectroscopia de Infravermelho

Os filmes formados por anodização por PEO deste estudo foram analisados por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, no modo de transmitância, através do equipamento Jasco FTIR-410, no Laboratório de Plasmas Tecnológicos LaPTec da UNESP de Sorocaba. As amostras foram submetidas varreduras na faixa de número de onda de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.5.5 Perfilometria

O perfilômetro é o equipamento responsável pela realização das medidas de rugosidade ou espessura de um material. Trata-se de uma técnica onde uma ponteira de diamante se aproxima cuidadosamente do material até toca-lo e realiza um deslocamento em sua superfície, a variação de altura é a resposta de rugosidade do material, sendo que esta é computada por um sensor presente na ponteira de diamante.

Para uma maior confiabilidade, a medida de rugosidade do material deve ser realizado em diferentes pontos da amostra, e também repetidas vezes, visto que o resultado desta propriedade do material é dado por uma média dos valores obtidos.

A média aritmética (Ra) é o método mais reconhecido de medida de rugosidade, que consiste no desvio aritmético de uma linha média base dentro da faixa de análise escolhida (L). O cálculo de Ra é ilustrado pela Equação B.5.

$$Ra = \frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} |y| dx \quad (\text{eq. 7})$$

Onde, y é a altura em cada ponto x. Este cálculo é realizado pelo programa vinculado ao perfilômetro.

A rugosidade dos revestimentos obtidos e do substrato sem tratamento foi medida com o perfilômetro Veeco DekTak ISO no Laboratório de Plasmas Tecnológicos LaPTec da UNESP de Sorocaba. Cada amostra foi medida 10 vezes em duplicata, em diferentes regiões da amostra, obtendo-se assim uma média aritmética. Os parâmetros de análise utilizados para medida de rugosidade dos revestimentos obtidos por PEO encontram-se na tabela 2.

**Tabela 2:** Parâmetros utilizados nas medidas de rugosidade dos revestimentos obtidos por PEO

<b>Raio da ponta</b>	12.5 µm
<b>Força aplicada</b>	3 mgf
<b>Resolução</b>	0.513 µm amostra <sup>-1</sup>
<b>Comprimento da análise</b>	2000 µm
<b>Tempo de análise</b>	13 segundos

#### 4.6 Teste de liberação de prata do revestimento

A voltametria cíclica é um método eletroquímico que pode dar uma visão global dos processos que resultam de reações redox, que possam ocorrer num eletrodo reativo (metal ou liga), por efeito da polarização eletroquímica, entre dois valores de potenciais, Ei e Ef. A varredura do potencial é realizada a uma velocidade constante (v) na direção anódica ou catódica.

A resposta do sistema é uma curva de intensidade de corrente (I) em função do potencial aplicado (E) vs o potencial do eletrodo de referência fixo, designada por voltamograma cíclico (VC), resultado de um varrimento triangular do potencial, ou seja, inicia-se em um potencial inicial (Ei) até um potencial final (Ef), regressando ao potencial inicial. Porém, se o varrimento for

efetuado apenas no sentido anódico, isto é, para potenciais mais positivos obtém-se uma curva de polarização anódica, e caso o contrário, obtém-se uma curva de polarização catódica que pode corresponder à redissolução catódica de um filme formado naturalmente, ou, resultante de uma polarização a um potencial anódico.

Foi realizado o teste de liberação de prata dos revestimentos formados por PEO, pois espera-se que a prata esteja bem aderida ao revestimento. Desse modo, as amostras que continham prata foram mantidas em contato (mergulhadas) em uma solução tampão fosfato de pH 7 e em contato com uma solução de ácido nítrico  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , simulando um ambiente corrosivo, a fim de verificar o desprendimento da prata aderida ao filme para a solução. As amostras ficaram imersas nestas soluções por dois períodos diferentes, 2 e 12 semanas. Posteriormente, foi realizado a voltametria cíclica a fim de verificar a ocorrência do processo de oxidação da prata presente nas soluções que ficaram em contato com as amostras.

As medidas de polarização foram realizadas em uma célula eletroquímica composta de três eletrodos, sendo uma placa de Pt o eletrodo de trabalho (WE), um fio de Pt o contra-eletrodo (CE) e um eletrodo de referência de hidrogênio (NHE). As polarizações foram realizadas aplicando-se o potencial  $-46 \text{ mV vs NHE}$  por 30 segundos, em seguida uma varredura linear anódica é executada entre X V e Y V a uma velocidade de varredura de  $100 \text{ mV/s}$ . A temperatura da célula eletroquímica foi mantida constante durante todo o experimento.

## **4.7 Teste bactericida dos revestimentos**

### **4.7.1 Metodologia para formação de biofilme.**

Foi realizado para os revestimentos formados por PEO o teste de propriedade bactericida seguindo-se a metodologia de formação de biofilmes. Assim, inicialmente as amostras de alumínio que continham tanto a parte anodizada quanto a parte que ficou encoberta pelo teflon durante o tratamento foi cortado, de modo a permanecer somente a parte anodizada para o teste biológico. As amostras de alumínio tratadas ( $1,0 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$ ) foram lavadas com detergente comercial, enxaguadas em água corrente e imersos em solução de acetona por 24 horas. Em seguida, todas as amostras foram enxaguadas 2 vezes com água destilada para remover qualquer resquício do

solvente e foram secas naturalmente. Esse processo é realizado para eliminação de qualquer gordura ou sujeira que poderiam estar presente na amostra. Feito isto, as amostras foram esterilizadas em autoclave vertical a 121°C por 20 minutos e secadas em estufa a 60°C.

- Fase de aderência

As amostras de alumínio anodizadas foram adicionados a tubos de ensaio contendo 5 mL de caldo triptona de soja (TSB) ou caldo nutriente contendo o inóculo de bactéria padronizado na concentração de  $10^8$  UFC/mL, e os tubos foram incubados por 3 horas em estufa estática a 36.5 °C.

- Formação do biofilme

Após 3 horas de incubação as amostras foram retiradas do tubo de ensaio e lavadas 2 vezes com 3mL de solução salina (0,85%) em cada lado para a eliminação de células não aderidas. Então foram adicionadas a um novo tubo de ensaio contendo 5mL de meio de cultura TSB e incubados em estufa estática a 36.5 °C por 24 horas.

- Desprendimento do biofilme

Para desprendimento do biofilme as amostras foram inseridas em novos tubos de ensaio contendo 10 mL de solução salina e então exposto a ação de ultrassom por 30 minutos. A partir deste tubo foram realizadas diluições até  $10^{-6}$  em solução salina e então alíquotas de 100 microlitros de cada diluição foram semeadas em meio TSA ou NA em placas de petri descartáveis e incubadas por 24h para contagem de células viáveis.

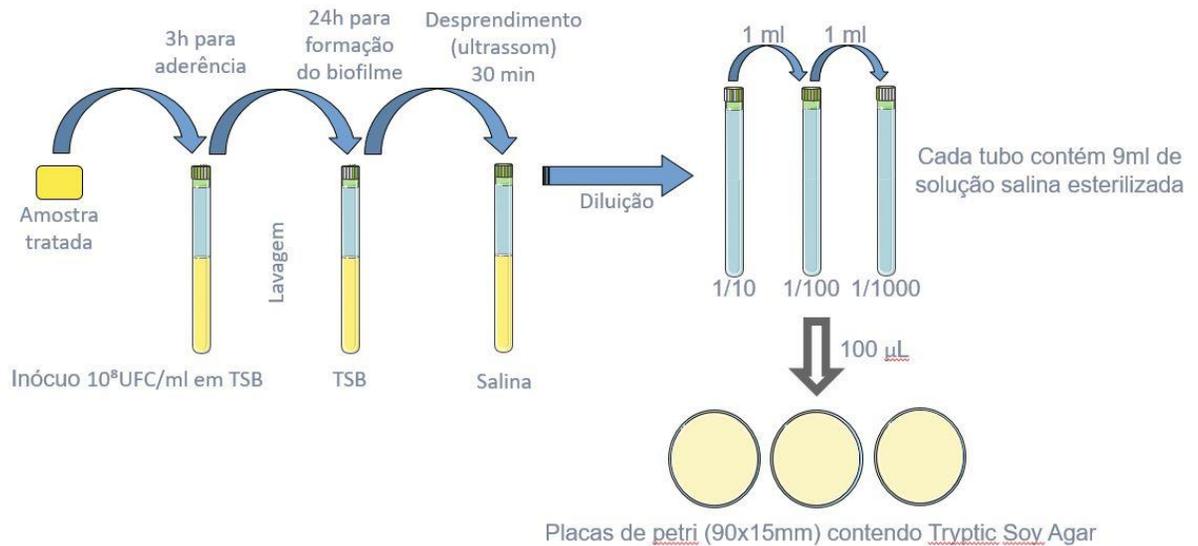
- Quantificação de células viáveis

A quantificação das células viáveis é feito visualmente, contando cada unidade formadora de colônia individualmente. O resultado das células viáveis será expresso em UFC/cm<sup>2</sup>, seguindo a seguinte equação:

$$\text{UFC/cm}^2 = n^\circ \text{ colônias} \times \text{diluição} \times \text{área da amostra.} \quad (\text{eq. 8})$$

Esta metodologia utilizada para teste de biofilme foi realizada com auxílio do grupo de pesquisa do Laboratório de Microbiologia Ambiental (LMA) localizado na UFSCar-Sorocaba em colaboração com a Prof. Dra. Iolanda Cristina.

**Figura 4:** Esquema ilustrativo da metodologia de formação de biofilmes



Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.7.2 Teste de atividade microbiano por ensaio dinâmico.

A atividade antimicrobiana dos filmes de alumina frente a bactéria gram-positiva *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) foi realizada de acordo com adaptações da norma ASTM E2149-13a que descreve o método padrão para determinação da atividade antimicrobiana de agentes antimicrobianos não lixiviáveis sob condições de contato dinâmico.

Para eliminar qualquer agente microbiológico prévio, antes dos ensaios antimicrobianos as amostras de alumínio tratadas (1 x 0,5cm) foram esterilizadas em autoclave vertical a 121°C por 30 minutos e secas em estufa a 60°C.

Os ensaios foram realizados em solução tampão preparada pela dissolução de  $8,5 \pm 0,1$  g di-hidrogenofosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Synth, 98,0%) em 250 mL de água destilada. O pH foi ajustado para 7,2 com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH, Reatec 99,0%)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A bactéria *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) foi crescida em caldo Muller Hinton (Ion,  $21 \text{ g L}^{-1}$ ), preparado de acordo com as instruções do fabricante, à 37°C por 48 h. Após o turvamento da solução, indicando o crescimento da bactéria, uma solução padronizada foi preparada pela

diluição do inóculo em tampão fosfato previamente esterilizado. A padronização foi feita por espectroscopia UV-Vis considerando uma solução final com absorvância de  $0,28 \pm 0,02$  a 475 nm que fornece uma concentração inicial de aproximadamente  $1 - 3 \times 10^6 \text{ UFC mL}^{-1}$ .

Em Erlenmeyers previamente esterilizados foram adicionados 50 mL de solução tampão estéril e o volume da solução padronizada de bactéria a fim de se obter uma solução com concentração de  $1 - 3 \times 10^5 \text{ UFC mL}^{-1}$  do microorganismo. Após a adição das soluções adicionou-se um filme de alumina em cada erlenmeyer, e como controle uma solução contendo apenas as soluções (sem o filme de óxido) foi utilizada.

O ensaio de contato dinâmico das amostras com o microorganismo foi realizado por meio de agitação dos erlenmeyers em shaker por uma hora à 160 RPM e 37°C. Após este período, uma alíquota de 1 mL de cada solução onde estavam presentes o inóculo e o filme, foi retirada e diluída serialmente em tubos contendo solução salina 0,9% estéril. Para cada amostra, incluindo o controle, foram feitas diluições seriadas até a diluição  $10^{-3}$ , e em seguida uma alíquota de 100  $\mu\text{L}$  de cada tubo foi plaqueada em ágar nutriente. O plaqueamento foi realizado em triplicata. Logo após as placas foram incubadas à 37°C por 30 horas em estufa bacteriológica.

Após o tempo de crescimento, foi realizada a contagem do número de colônias formadas e o resultado foi expresso em  $\text{UFC mL}^{-1}$ . Para avaliar a atividade antimicrobiana da alumina sobre o microorganismo foi calculada a porcentagem de inibição por meio da equação abaixo:

$$\% \text{Inibição} = \frac{B-A}{B} \times 100 \quad (\text{eq. 9})$$

Onde A é a concentração de bactérias ( $\text{UFC mL}^{-1}$ ) na amostra controle e B a concentração de bactérias em cada erlenmeyer após o contato dinâmico com os filmes de alumina. Determinou-se a significância estatística da % inibição por análise de variância uni-fatorial (ANOVA) usando nível de confiança de 95% com teste de significância (do inglês, Honest Significance Test - HSD) post-hoc de Tukey.

## 5. Resultados e discussão

A oxidação eletrolítica assistida à plasma (PEO) é uma técnica eletroquímica usada para produzir revestimentos de óxidos sobre um substrato metálico. Nesse tratamento, o metal é oxidado (anodizado) em alto campo elétrico atingindo o potencial de ruptura do óxido. Com isso, fenômenos físicos e químicos complexos são observados durante o regime de PEO, como a ruptura dielétrica do óxido, liberando energia na forma de calor e luz por meio de descargas elétricas na superfície do eletrodo, além de intensa evolução de gás e a cristalização do óxido. Tais fenômenos são característicos do processo PEO e possuem influência na morfologia e microestrutura do filme de óxido formado. Assim, nesta sessão serão abordados o processo de síntese dos filmes de óxido produzido por PEO, bem como sua caracterização e potencial de aplicação.

### 5.1 Características do transiente de tensão durante tratamento

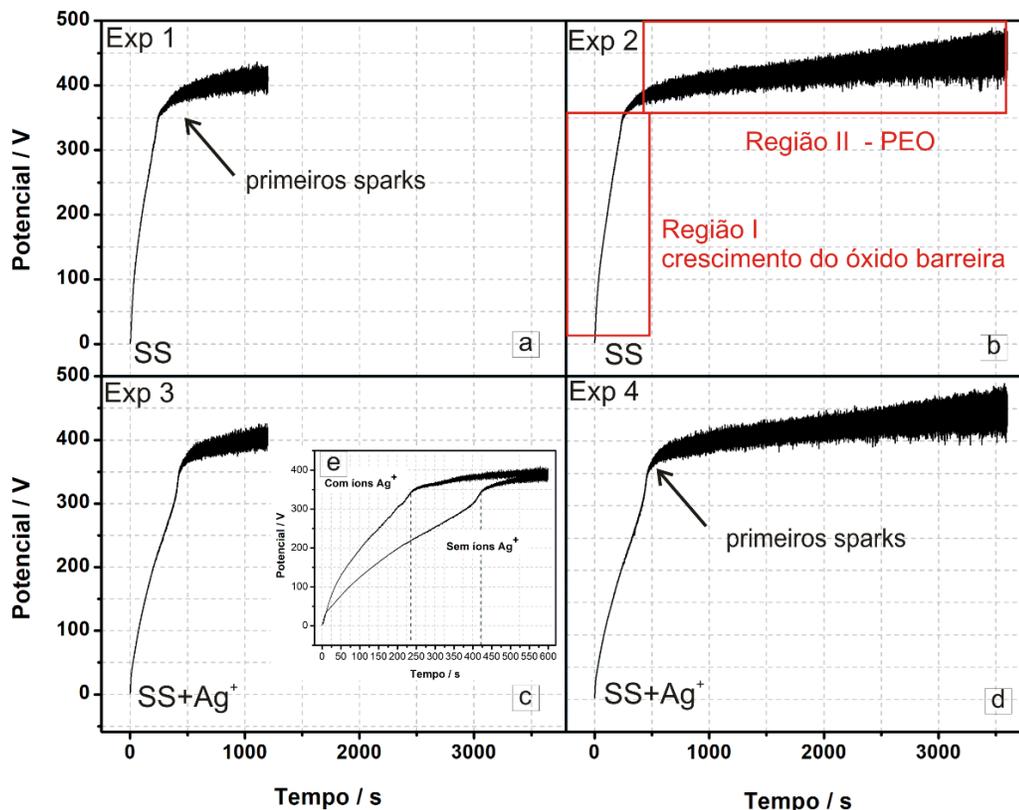
Durante a síntese do filme de óxido foram registradas as curvas de anodização ilustrando o transiente da tensão entre anodo e catodo em função do tempo. A variação de potencial no catodo é nula, uma vez que este é composto de metal inerte (Platina), sendo então a tensão registrada resultado da variação de potencial somente do anodo que sofre alteração com a formação de um revestimento dielétrico durante o processo. Os transientes auxiliam na compreensão do mecanismo de formação envolvido no processo de oxidação eletrolítica à plasma.

A Figura 5 mostra os perfis transitórios de tensão do alumínio obtidos sob o regime galvanostático de acordo com as condições experimentais apresentadas na Tabela 1. Em todas as quatro condições estudadas, duas regiões distintas (I e II) são identificadas nos transientes de tensão (Figura 1b). Na região I, observa-se um aumento quase linear da tensão até cerca de 350-400V, o que é uma consequência do crescimento do óxido barreira, que caracteriza-se por ser um óxido compacto e bem aderido ao substrato. Nessa etapa o principal processo responsável pelo espessamento do óxido é o transporte iônico de espécies presentes no eletrólito promovendo o aumento da resistência do revestimento dielétrico, e o crescimento do óxido ocorre preferencialmente na interface metal/óxido. [32, 64] À medida que a espessura do filme de óxido aumenta, o potencial aumenta para manter constante o campo elétrico até que a espessura do óxido atinja um valor crítico.[65, 66] Depois disso, um estágio transitório ocorre com uma intensificação dos eventos de ruptura, como liberação de calor e luz, evolução de gás e oscilação de potencial,

acompanhados por uma mudança na inclinação no transiente de tensão. A segunda região (Figura 1b) apresenta a ignição das primeiras descargas elétricas e o comportamento oscilatório potencial característico do processo PEO.[65, 66] No início deste processo, é possível visualizar os primeiros *sparks* com menor duração. Estes plasmas contêm uma área reduzida, emissão de luz com baixa intensidade e distribuídas uniformemente sobre a superfície do revestimento, como observado em outros estudos [37]. Esses eventos de descargas estão em sincronia com as flutuações rápidas de tensão e apresentam baixa amplitude média. As oscilações de tensão correspondem a processos cíclicos de destruição e formação da camada óxido anódico em formação. [67] Quando ocorre a ruptura local do filme de óxido, a resistência reduzida nesses locais é exposta diretamente ao eletrólito sob uma nova condição de campo elétrico, causando aumento de corrente e diminuição de tensão global. [39] Esse evento é precedido pela rápida formação do óxido nesses locais de ruptura, aumentando novamente a resistência nesses locais e, conseqüentemente, aumentando a tensão global, levando ao comportamento oscilatório.

Com o avanço do processo de anodização foram notadas mudanças visuais relacionadas aos eventos de ruptura. A medida que o tempo de anodização aumenta, as descargas elétricas se tornam mais intensas e com tempo de vida maior [68]. Nesta fase, as descargas elétricas crescem em tamanho, intensidade e duração, transformando-se em descargas do tipo micro arcos distribuídas aleatoriamente sobre a superfície do revestimento [32, 37]. Quando um longo tempo de anodização é executado, o regime de micro-arco pode evoluir para um regime de arco com um efeito mais destrutivo na camada de óxido que está se formando. Em nosso trabalho, o parâmetro de tempo de anodização no regime galvanostático está associado às características das descargas elétricas geradas (duração, tamanho e intensidade), que conseqüentemente, influenciarão a morfologia dos revestimentos formados após o tratamento.[32]

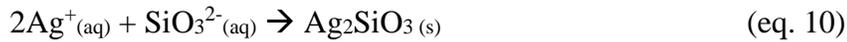
**Figura 5:** Curvas ilustrando o transiente de tensão para anodização de Al em solução de silicato de sódio (Fig 5a e 5b) e solução de silicato de sódio contendo íons  $\text{Ag}^+$  (Fig 5c e 5d) de acordo com as condições experimentais indicadas na Tabela 1. Inset: faixa ampliada do aumento inicial da tensão representando o início do processo PEO com visualização dos sparks com e sem íons de prata no eletrólito.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na figura 5 é possível observar comportamentos semelhantes para os experimentos conduzidos na presença ou na ausência de prata no eletrólito. Entretanto, no inset da figura 1e nota-se que a presença de íons  $\text{Ag}^+$  no eletrólito pode acelerar o processo de crescimento de óxido, o que pode ser observado pelo início das oscilações de tensão nas quais o filme de óxido atinge a espessura crítica e o processo de PEO se inicia. A tensão de ruptura foi observada após ~230 s em anodização com eletrólito contendo Ag e após ~420 s em anodização realizada na ausência de prata. Este efeito pode estar relacionado a alterações na composição e morfologia do óxido durante sua formação. No entanto, outro efeito que foi observado durante a realização dos experimentos pode ser a causa desse comportamento. Observou-se a formação de partículas insolúveis dispersas na solução eletrolítica durante os experimentos conduzidos na presença de Ag. Estima-se que essas partículas sejam o resultado de uma reação de simples troca entre o ânion de silicato e a Ag (eq.10)

ocasionando a precipitação de uma substância insolúvel. Outra hipótese é um processo associado com uma reação entre as espécies iônicas contidas no eletrólito quando em contato com a superfície do ânodo durante os regimes de *spark* e micro arcos.



Ambas as suposições consideram uma mudança na concentração de prata no eletrólito e sua disponibilidade para deposição sobre o substrato. Nesse momento, não é possível supor qual das duas hipóteses está ocorrendo, mas esse comportamento pode causar uma influência significativa na morfologia e na composição dos revestimentos, como será apontado na descrição subsequente.

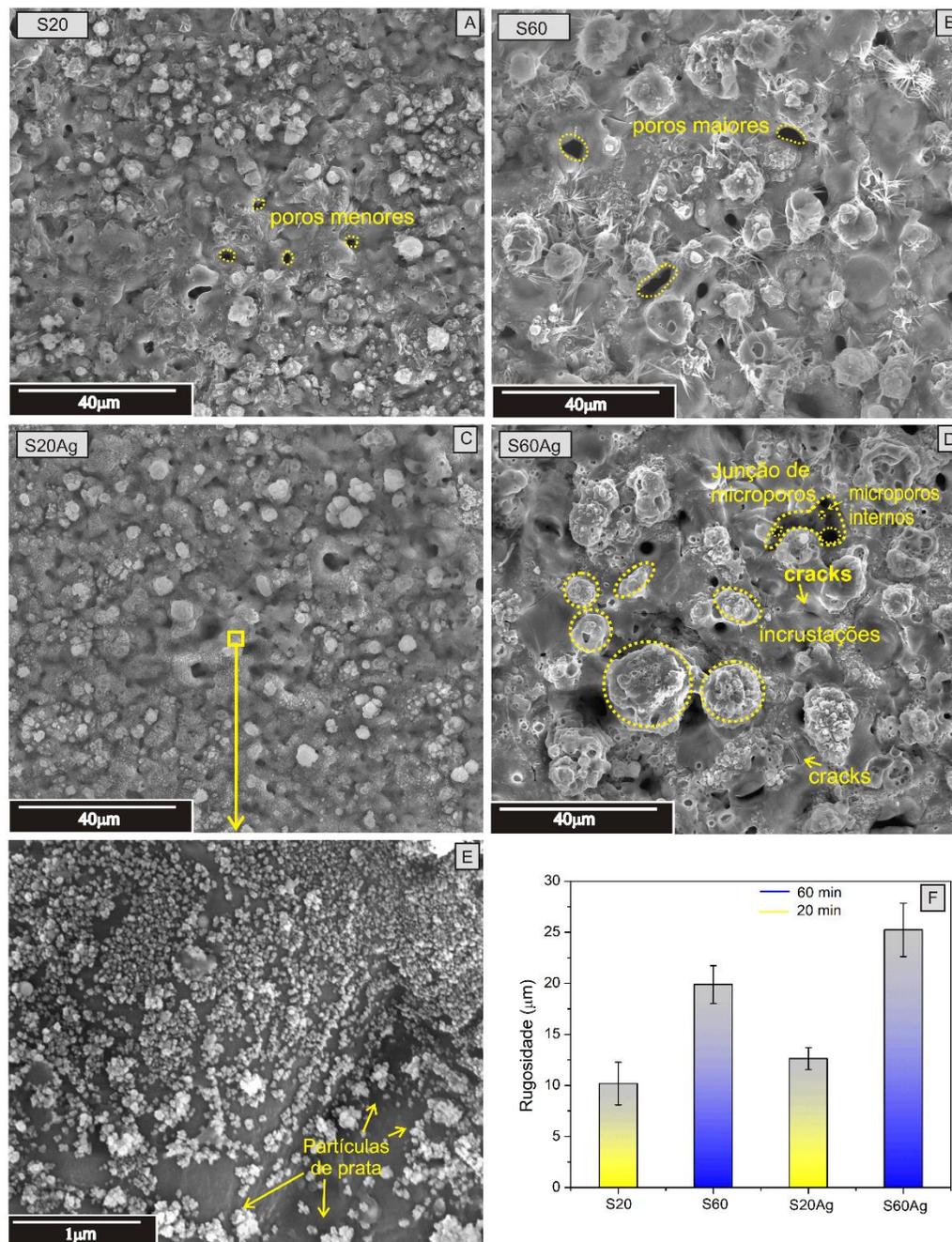
As propriedades da camada de óxido produzida pelo PEO no alumínio dependem das condições experimentais, principalmente do tipo de eletrólito utilizado e tempo de tratamento. [18] Diferentes tempos de anodização resultam em diferentes características morfológicas, pois os processos que ocorrem durante uma anodização por PEO se modificam com o passar do tempo, como por exemplo, um estudo feito por Moon et al [62] que demonstrou que o tamanho das microdescargas elétricas aumentam continuamente com o tempo de tratamento, enquanto que sua densidade diminui, o que pode ser explicado pelo fato de as descargas elétricas serem originadas em sítios de maior vulnerabilidade do óxido, o que pode se tornar mais espesso com o aumento da espessura do filme e conseqüentemente de sua resistência, concentrando maior densidade de corrente no local. Um trabalho complementar feito por Liu et al [69] demonstrou que com o passar do tempo de anodização é possível obter três camadas de óxido com características distintas, por conseqüência dos diferentes tipos de descargas elétricas durante o processo de PEO.

A composição do eletrólito também influencia a morfologia e principalmente as propriedades do óxido formado, pois os íons presentes no eletrólito podem ser incorporados na camada de óxido durante a anodização por PEO.[18] Portanto, a sessão seguinte discorre sobre as características morfológicas, microestruturais e composicional para os filmes de óxidos estudados.

## **5.2 Características morfológicas, microestruturais e composicional**

A Figura 6 apresenta as micrografias de MEV dos revestimentos de alumina produzidos nas condições experimentais mostradas na Tabela 1.

**Figura 6:** A), B), C) e D) Micrografias de MEV de superfície e E) Micrografia de MEV de superfície ampliificada do quadrado indicado na Fig. 6C (o quadrado não está em escala) e F) Análise de Rugosidade dos revestimentos de óxido anódico obtidos para as amostras indicadas na Tabela 1.



Fonte: Elaborada pela autora

A camada de óxido produzida em silicato de sódio na presença ou não de Ag apresenta uma estrutura com distribuição de protuberâncias, contendo poucos poros com tamanhos irregulares (poros alongados, poros pequenos e algumas saliências). Estruturas semelhantes já foram reportadas na literatura [32]. Como pode ser visto na Figura 6, as micrografias de MEV revelam que os revestimentos de alumina são diferentes entre si, apresentando uma distribuição de poros pequenos (entre 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro e 5  $\mu\text{m}$  de diâmetro), sendo assim, optou-se por não realizar uma análise quantitativa da porosidade das amostras através das imagens obtidas. As micrografias também apresentam incrustações e saliências na superfície do óxido que podem ser de maior ou menor proporção dependendo das condições experimentais, conforme já observado na literatura. [69] Segundo Hussein, dependendo das condições experimentais empregadas obtêm-se características morfológicas distintas, com poros de dimensões que vão desde alguns nanômetros até micrometros. [71]

A partir de uma inspeção visual das micrografias, é possível identificar que, nos experimentos S20 e S20Ag (Fig. 6a e 6c), realizados por um curto tempo de anodização, o número de poros pequenos é maior do que nas amostras obtidas nos experimentos com maior tempo de anodização (S60 e S60Ag) (Fig. 6b e 6d), onde foram observadas saliências maiores e poros alongados. Alguns dos poros alongados podem se originar pela fusão de microporos. Além disso, nas micrografias de MEV do experimento S60Ag (Fig. 6d), foram observados microporos de pequeno porte localizados no interior de poros grandes e, na camada compacta de óxido, foi identificada a presença de rachaduras na superfície, aspectos morfológicos normalmente observados em revestimento produzido pelo processo PEO com intenso regime de descargas. A existência de rachaduras na superfície do óxido pode estar associada ao efeito do estresse mecânico causado pela expansão do volume de óxido que se acumulou durante o crescimento do óxido. [70]

Os diferentes aspectos da morfologia mostrados nas micrografias de MEV (Figura 6) podem estar associados a mecanismos distintos de descargas elétricas e à modificação da composição eletrolítica durante a anodização, como já mencionado na sessão anterior. [19, 71] Um estudo sobre a estrutura tridimensional da formação de óxido anódicos sintetizados por PEO feito por Liu et al [69], mostrou que o revestimento formado pode ser classificado em três regiões distintas, sendo a primeira camada mais próxima do substrato o óxido barreira, seguida de uma camada interna composta por orifícios fechados, e mais externamente uma camada rugosa. Além

disso, mostrou que a intensidade e o tempo de vida útil das descargas elétricas foram alterados com o tempo de anodização, sendo que a taxa de resfriamento das zonas de óxido que se fundiram devido a presença das descargas elétricas resultaram em diferenças estruturais ao longo do revestimento formado. Assim, com a mudança no comportamento das descargas elétricas durante a anodização, há mais energia envolvida, devido ao aumento da resistência do revestimento de óxido, o que afeta significativamente a morfologia do revestimento, bem como pode ser observado nos resultados deste trabalho. [37]

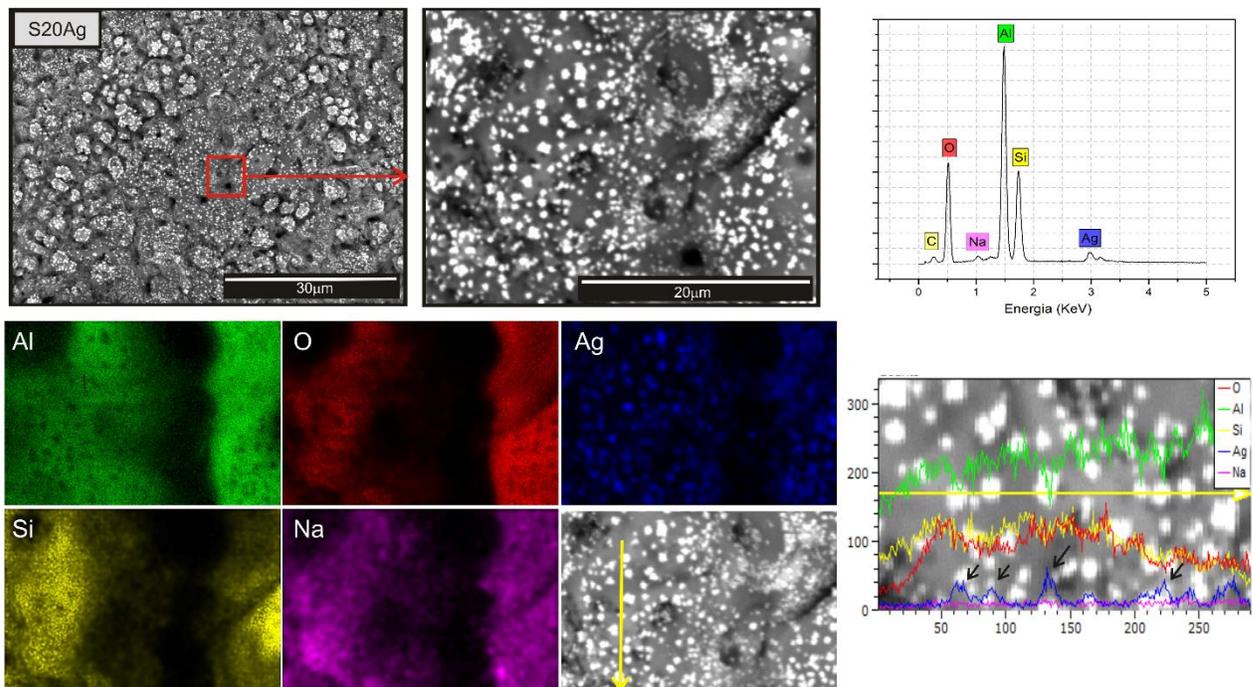
A rugosidade dos revestimentos foi calculada a partir da média dos valores de Ra, que é a média aritmética dos desvios das medidas considerado em relação a uma linha base e é calculada através da equação 7 descrita anteriormente. Foi analisada uma amostra de alumínio polido mecanicamente sem o tratamento de anodização e obteve-se uma rugosidade de  $0,702 \pm 0,11 \mu\text{m}$ . Para todas as amostras tratadas verificou-se um aumento significativo na rugosidade da superfície que pode ser observado na Figura 6f.

As análises de RMS (Fig. 6f) revelaram que as amostras anodizadas por mais tempo são mais rugosas (S60 e S60Ag). Além disso, a presença de íons  $\text{Ag}^+$  alterou levemente a rugosidade dos revestimentos produzidos. Em um estudo realizado por Erfanifar et al. [72] em ligas de Al, foi demonstrado que a rugosidade da superfície do óxido produzida pelo PEO aumentou quase linearmente com a espessura da camada de óxido. O mesmo efeito pode ser atribuído com as amostras deste trabalho, que demonstram que os experimentos produzidos em maior tempo de anodização e na presença de Ag possuem maior rugosidade e, portanto, podem ser mais espessos. No entanto, para confirmação desse resultado uma análise transversal da amostra se faz necessária. No estudo de Erfanifar et al.[72] foi também sugerido que o aumento da rugosidade do revestimento estava relacionado ao aumento do diâmetro do canal de descarga e da altura das saliências presentes na superfície do óxido. Afirmação semelhante foi feita por Antonio [73] ao descrever que o aumento dos *sparks* ou microarcos geram aumento da temperatura no local de descarga, podendo alterar a rugosidade das superfícies. O mesmo comportamento também foi mostrado em outros estudos [74-76]. Além disso, Gordienko [17] afirma que os componentes do eletrólito podem influenciar a morfologia dos filmes formados alterando a rugosidade e a densidade de poros, fato que explica a variação da rugosidade em filmes preparados com ou sem prata em um mesmo tempo de tratamento.

Ainda na figura 6E é possível observar a ampliação da micrografia do experimento S20Ag, realizada em um curto tempo de anodização e na presença de íons de prata. Essa condição de tratamento se mostrou interessante, pois revelou uma superfície decorada por minúsculas partículas aderidas na superfície do revestimento, o que não foi observado nas amostras preparadas nas demais condições de tratamento. Sendo assim, a fim de verificar a composição das partículas que se aderiram a superfície do óxido, foi realizado análise de EDS em maior magnitude de ampliação.

A Figura 7 apresenta micrografias de MEV e o mapa de cores EDS do revestimento de óxido da imagem ampliada correspondente a amostra S20Ag. O resultado revelou que essas partículas aderidas na superfície do óxido são compostas de prata (manchas azuis no mapa de cores), que se destacam por não estarem uniformemente distribuídas na camada de óxido como os demais elementos. Além disso, os resultados de EDS de todas as amostras (Tabela 1) mostraram que a maior porcentagem de prata ( $1,01 \pm 0,13$  a.%) foi obtida para a amostra S20Ag.

**Figura 7:** Micrografias de MEV, mapa de cores EDS e análise de EDS em linha para revestimento de PEO produzido em Silicato de sódio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$  após 20 minutos de anodização.



Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados do mapa de cores da EDS sugerem que o revestimento produzido na condição do experimento S20Ag contém os elementos (Al, O, Si, Na) distribuídos homogeneamente por todo o revestimento de óxido. Por outro lado, a prata aparece como agregados de partículas aderidas à superfície, como pode ser visto no mapa de cores EDS e na micrografia MEV da Figura 7. Esses resultados sugerem que a Ag foi depositada no início do tratamento quando uma grande concentração de íons  $\text{Ag}^+$  estavam disponíveis e quando o revestimento de óxido anódico era mais fino. Esta primeira proposição é baseada em suposições anteriores sobre a interação dos íons silicato e  $\text{Ag}^+$  e o ambiente de descarga elétrica de menor intensidade durante o início da anodização. Uma segunda proposição é baseada em uma simples reação de substituição redox [77, 78]. O alumínio apresenta um potencial redox negativo ( $\text{Al}^{3+} / \text{Al} = -1,67 \text{ V vs. eletrodo de hidrogênio padrão (SHE)}$ ) e é conhecido por ser um bom substrato para fabricar estruturas metálicas por deslocamento galvânico, enquanto a Ag apresenta um potencial redox positivo ( $\text{Ag}^+ / \text{Ag} = +0,8 \text{ V vs. SHE}$ ) [77, 78]. Portanto, é possível propor que, no início da anodização, quando a concentração de íons  $\text{Ag}^+$  é alta, e há contato direto desses íons com o ânodo metálico de Al, pode ocorrer uma redução espontânea dos íons  $\text{Ag}^+$  sobre o substrato de Al.[79, 80] O aumento do tempo de tratamento pode ter ocasionado o crescimento do filme de óxido sobre as partículas depositadas no início da anodização quando teria maior quantidade de Ag disponível no eletrólito, ou ainda a intensificação dos eventos de descargas elétricas que acontecem com maior tempo de anodização podem influenciar no processo desprendimento das partículas da superfície do revestimento.

Na figura 7, apresenta-se também a análise de EDS em linha que confirma a composição das partículas como sendo o elemento Ag. Um estudo feito por Cerchier et al [27], que também introduziu partículas de Ag no eletrólito, porém por um único tempo de tratamento, demonstrou comportamento semelhante com a presença de partículas na superfície do óxido, caracterizada como sendo Ag metálica. Nesse estudo mostrou-se que a presença da Ag na superfície do óxido resulta um leve prejuízo à propriedade de resistência à corrosão do filme de óxido formado, devido ao par galvânico formado por Ag e Al, entretanto, ainda é maior que somente a camada de óxido que é crescida naturalmente sob o alumínio na presença de oxigênio do ar.

A Tabela 3 apresenta os dados da análise semi-quantitativa obtida por EDS com a porcentagem atômica dos elementos presentes nos revestimentos produzidos por PEO.

**Tabela 3:** Análise semiquantitativa de EDS dos revestimentos obtidos por PEO

Exp.	Al (at.%)	O (at.%)	Si (at.%)	Ag (at.%)	Na (at.%)	N (at.%)
S20	28.75 ± 1.15	57.79 ± 0.36	11.06 ± 0.70		1.77 ± 0.14	0.62 ± 0.04
S60	17.89 ± 0.31	60.10 ± 0.19	18.91 ± 0.26		2.15 ± 0.18	0.93 ± 0.08
S20Ag	27.08 ± 0.69	56.74 ± 0.80	12.82 ± 0.87	1.01 ± 0.13	1.75 ± 0.30	0.58 ± 0.42
S60Ag	19.45 ± 0.34	59.88 ± 0.35	18.39 ± 0.23	0.03 ± 0.01	1.48 ± 0.11	0.75 ± 0.15

Os resultados da análise de EDS mostram a alta porcentagem de oxigênio na composição do revestimento, indicando a formação da camada de óxido de Al. Além disso, outra mudança significativa está relacionada com a variação do tempo de anodização por PEO e as porcentagens relativas de alumínio e silício. Quando o tempo de anodização aumentou (60 minutos), a porcentagem de alumínio diminuiu e o teor de silício aumentou e o oposto ocorre quando o tempo de anodização diminuiu (20 minutos). Este resultado pode estar associado a espessura do óxido formado e das quantidades relativas desses elementos. Um maior tempo de anodização produz um revestimento de óxido com maior teor de Si em sua composição. Em estudos onde se utilizaram eletrólitos de silicato, o silício é incorporado na camada de óxido através de camadas de gel de SiO<sub>2</sub> [64] ou mulita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) [81] que podem ser formadas em algumas regiões do revestimento PEO e auxiliam para formação de uma camada protetora.

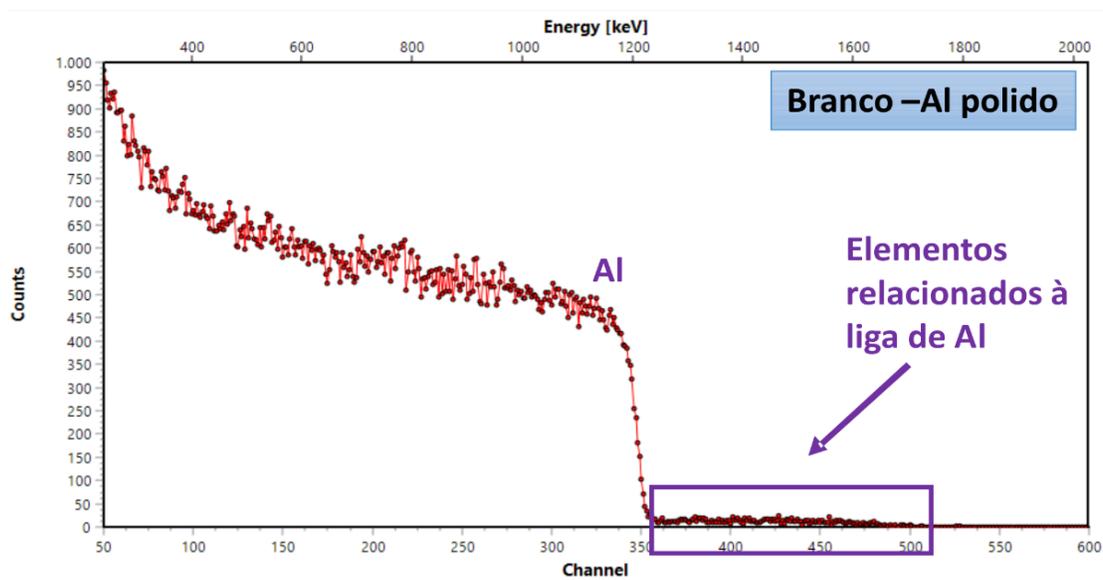
A incorporação de partículas do eletrólito é favorecida no processo PEO pelos eventos de ruptura dielétrica, destruição e reconstrução do filme de óxido e também devido a agitação do eletrólito.[22, 32, 37, 82] Assim, a tendência da prata a ser reduzida pela simples substituição redox dá suporte a sua incorporação no regime PEO. O percentual de prata obtido foi significativamente superior na amostra com menor tempo de tratamento, corroborando que a deposição de prata ocorreu no início do processo. Com um tempo de tratamento mais longo, o regime de descarga associado passa de regime de *spark* para micro-arco,[37, 83] e ainda há processos físicos e químicos complexos que ocorrem na superfície da camada de óxido por mais tempo, portanto, é

possível considerar que esse processo pode ser agressivo o suficiente para remover a prata reduzida depositada na superfície. Além disso, a quantidade de prata disponível no eletrólito é limitada ( $1\text{mmol.L}^{-1}$ ) e sugere um motivo para observar uma maior quantidade de prata nas fases iniciais da anodização.

Para complementar a análise composicional dos filmes, foi realizada medidas de espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford (do inglês RBS), que é uma técnica não destrutiva de análise de superfície que permite determinar a composição atômica de materiais em função da profundidade, para regiões próximas à superfície. Desse modo, a técnica revela o percentual de cada elemento ao longo da profundidade do filme de óxido sintetizado por PEO. As figuras 8 e 9 mostram espectros obtidos da análise de RBS.

A figura 8 mostra a análise de RBS do alumínio polido, sem nenhum tipo de tratamento químico. O pico de Al apresentou-se em aproximadamente 1200 keV e esta energia está associada ao número atômico deste elemento. Maiores investigações serão realizadas para identificar os demais metais presentes na liga 6061 do Al, que aparecem no espectro de forma discreta (retângulo roxo) mas que podem também serem quantificados.

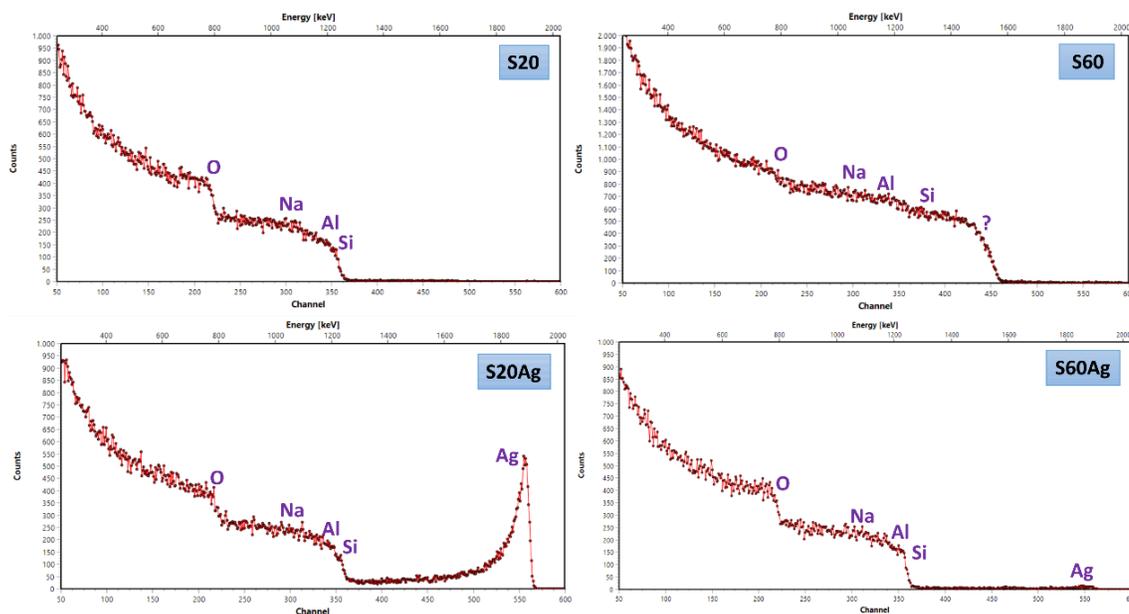
**Figura 8:** Espectro de RBS para o substrato de alumínio polido.



Fonte: Elaborada pela autora

A figura 9 apresenta os espectros de RBS para as quatro condições de amostras anodizadas por PEO. Analisando esta figura, pode-se notar que o menor tempo de tratamento proporcionou uma grande quantidade de Ag na superfície. Apresentando um pico em aproximadamente 1900 keV de grande energia associada. Enquanto que na amostra com maior tempo de anodização, o pico de Ag teve uma energia associada significativamente menor, o que nos revela que a quantidade de Ag e sua posição sobre o filme de óxido são diferentes. Na amostra S60 foi encontrado um ombro cuja identificação ainda está sendo discutida, pois visto os reagentes utilizados durante a anodização não há elementos que teriam seu retroespalhamento com energia próxima de 1500 keV. Pensou-se então na possibilidade de contaminação desta amostra, ou ainda em uma hipótese remota de que algum elemento da liga com menor ponto de fusão tenha se liquefeito e se solidificado novamente na superfície durante o tratamento. Outras análises serão realizadas ou refeitas para verificação, visto que a duplicata apresentou a mesma característica.

**Figura 9:** Espectro de RBS dos filmes de óxido produzidos através de anodização por PEO cuja condições experimentais estão expostas na tabela 2.



Fonte: Elaborada pela autora

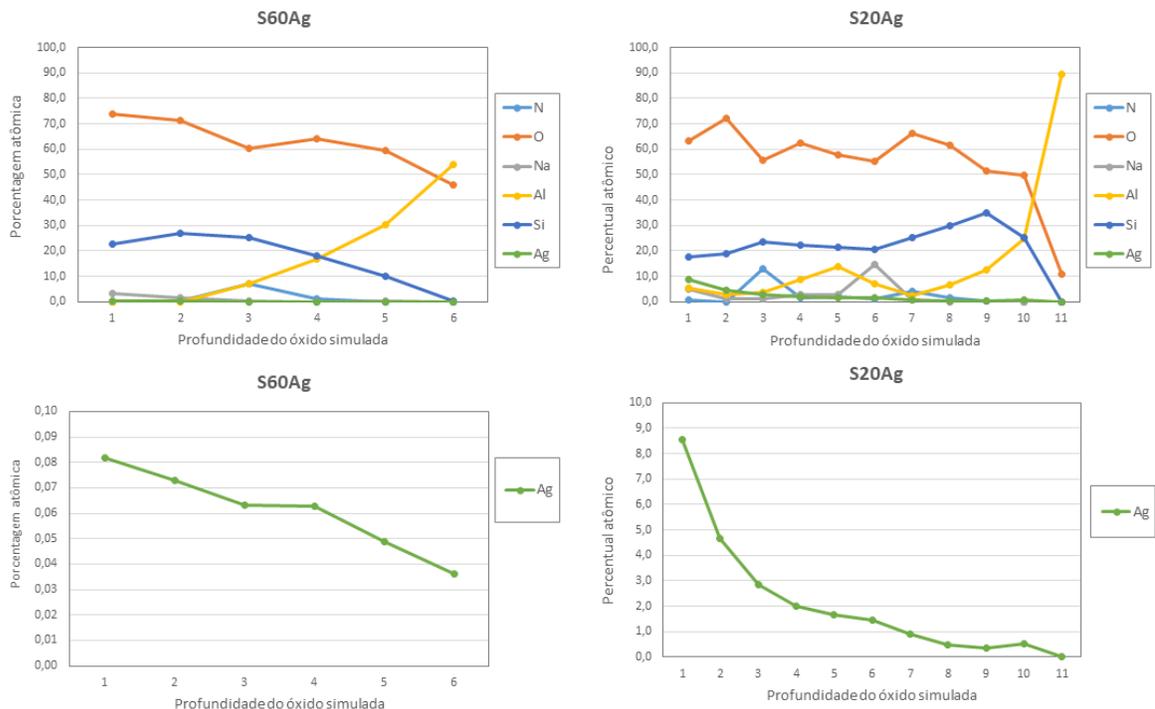
No espectro RBS, a energia dos íons retroespalhados é proporcional à massa do íon da amostra, responsável pelo retroespalhamento. Quanto maior a energia detectada (eixo da abcissa superior (Figura 9) maior a massa atômica do elemento que compõe o material.

Cada ombro observado no espectro corresponde ao espalhamento por um elemento diferente que está na superfície do material. Átomos posicionados em camadas mais internas vão originar íons retroespalhados com energia ligeiramente menor, ou seja, quanto mais interna a camada, menor a energia final do íon espalhado pelo mesmo átomo (pois ele perde energia na entrada e na saída da amostra).

Para tentar determinar a composição das amostras e o seu perfil em profundidade, foram realizadas simulações da composição das amostras com uma estrutura de diferentes camadas. As simulações foram realizadas com auxílio do programa Multi-SIMNRA. Esse programa permite realizar simulações simultâneas de diferentes espectros de uma mesma amostra, buscando minimizar o  $\chi^2$  dos ajustes e assim obter a melhor amostra simulada que corresponde às medidas experimentais. Nesse trabalho foram ajustados preliminarmente os parâmetros percentuais atômico de cada elemento e espessura da camada para os espectros obtidos pelos dois detectores utilizados (posicionados em  $\theta = 170^\circ$  e  $\theta = 122^\circ$ ), para as amostras contendo prata: S20Ag e S60Ag.

Na figura 10 são apresentados os gráficos obtidos da simulação de camadas para as amostras S20Ag e S60Ag. Em destaque encontra-se um gráfico que mostra somente o comportamento da Ag em relação as camadas simuladas de ambas as condições. As camadas simuladas tiveram espessuras variando entre 30 e 300 nm, com valores de composição conforme os gráficos seguintes.

**Figura 10:** Gráficos de composição por simulação de camadas dos filmes de óxido produzidos pelo método de anodização por PEO com condições experimentais expostas na tabela 1



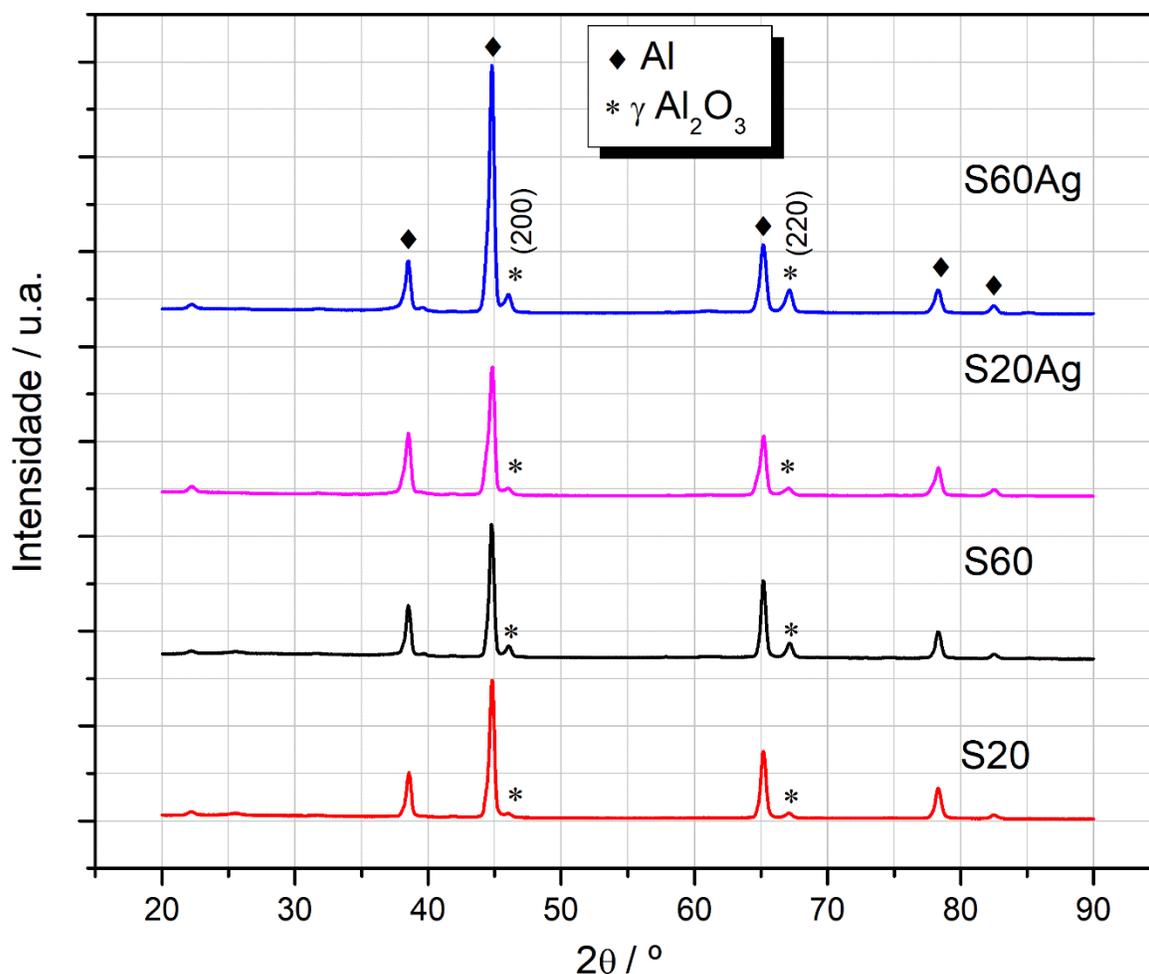
Fonte: Elaborada pela autora

O gráfico das simulações das camadas mostra elementos como O, Si, Na, N e Ag tendo sua quantificação diminuída ao longo da profundidade do filme (aumento das camadas simuladas) e o aumento da quantificação de Al, como era esperado pois com o aumento da profundidade chega-se mais perto do substrato de Al, O percentual atômico obtido para a Ag se mostrou significativamente diferente, de ~9% para ~0,08%, tendo o maior percentual atômico de Ag obtido com o menor tempo de anodização. As imagens de MEV também corroboram com essa diferença, uma vez que nas imagens ampliadas observa-se as partículas de Ag depositadas sobre a superfície da amostra tratada em menor tempo de anodização.

Além de realizar a análise das amostras que não contém prata, ainda é necessário refinar os ajustes, de modo a definir o melhor número de camadas da amostra simulada e determinar o valor da incerteza experimental dos valores de percentual atômico obtidos. Para tanto maior tempo de processamento computacional será necessário.

Assim como a morfologia é influenciada pelos processos simultâneos de oxidação eletrolítica durante a anodização por PEO, a microestrutura também pode ser afetada devido a tais processos. A alta temperatura das descargas elétricas pode cristalizar os revestimentos de óxido durante o tratamento com PEO. A Figura 11 mostra os padrões de DRX dos revestimentos de PEO preparados de acordo com as condições experimentais descritas na Tabela 1.

**Figura 11:** Difratoograma de raios-X dos revestimentos obtidos por PEO.



Fonte: Elaborada pela autora

Para todas as condições de anodização foram encontrados picos de alumínio e alumina. Os picos de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram identificados em  $2\theta = 39,4^\circ, 45,8^\circ, 66,9^\circ$  e os picos referente ao substrato

de Al em  $2\theta = 38,3^\circ$ ,  $44,6^\circ$ ,  $65^\circ$  e  $78^\circ$ . Todos os picos de DRX foram identificados pelos fichas de PDF (4-787), (1-1303) e (1-1308).[84]

A Tabela 4 mostra o tamanho de cristalito de cada experimento estudado (conforme Tabela 2) calculado a partir da fórmula de Scherrer. [85] O tamanho de cristalito foi calculado utilizando os picos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  em  $66,9^\circ$ .

**Tabela 4:** Tamanho de cristalito calculado com os picos dos difratogramas mostrados na figura 11 e calculado a partir da fórmula de Scherrer.

Exp.	Tamanho de cristalito (nm)
S20	$15.1 \pm 2.4$
S60	$29.4 \pm 0.8$
S20Ag	$14.7 \pm 3.1$
S60Ag	$23.5 \pm 3.5$

Fonte: Elaborada pela autora.

A cristalização do revestimento de óxido ocorre devido aos eventos de ruptura dielétrica do filme de óxido durante o processo PEO. [82, 86-88] O processo de destruição/reconstrução do óxido, as micro descargas elétricas presentes na superfície do óxido, a evolução de gases e também o aquecimento devido ao efeito Joule, são processos que estão relacionados à microestrutura do filme de óxido formado. Segundo alguns autores, as descargas elétricas na superfície do óxido são responsáveis pelo aquecimento local do óxido e, conseqüentemente, pela cristalização, devido às altas temperaturas (acima de 1000 K) dos sparks e micro arcos [32, 39] O aquecimento local por efeito Joule, que é considerado para alguns autores o precursor da microdescarga presente na superfície do eletrodo devido ao alto campo elétrico e à baixa densidade de portadores de carga, também pode causar cristalização de óxidos. [86, 87]

Para alguns autores, a temperatura dos sparks ou micro arcos são capazes de fundir o óxido, e quando o óxido fundido entra em contato com a solução eletrolítica fria, ocorre um resfriamento do óxido resultando assim na sua cristalização. De acordo com alguns estudos sobre a evolução morfológica da estrutura de revestimento PEO em alumínio, as zonas fundidas têm altas

temperaturas ( $16000 \pm 3500$  K [89]) e estão situadas em torno dos canais de descarga de plasma e são consideradas a unidade básica para formar o revestimento. [69]

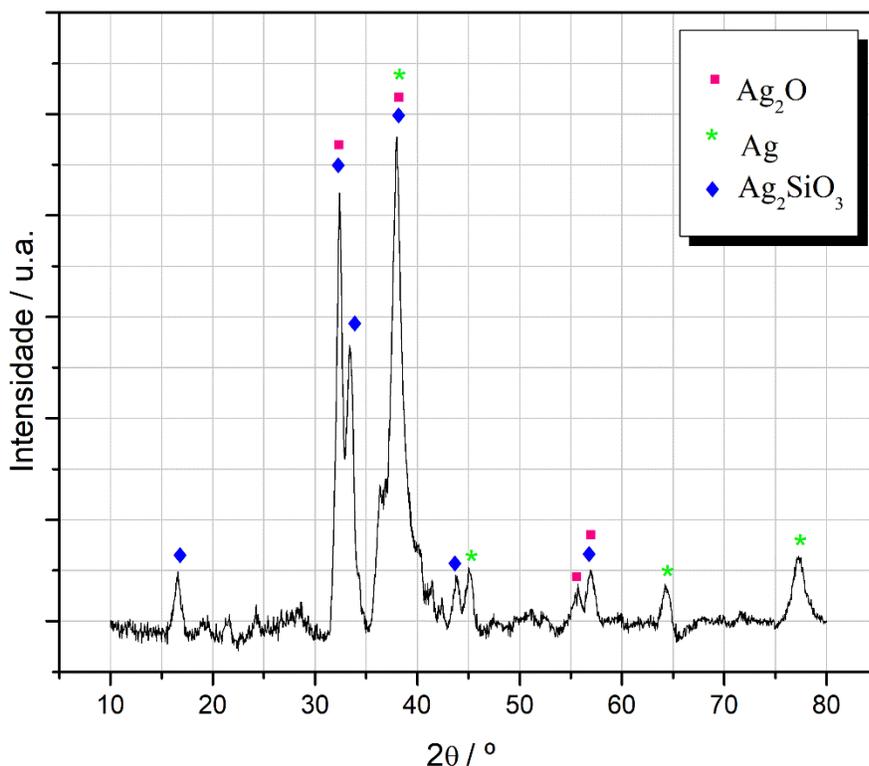
Há diversas formas e arranjos de átomos para a formação da alumina, sendo que alguns estudos apontam até 7 fases cristalográficas para a alumina: fase alfa, gama, delta, eta, teta, kappa e chi. A natureza da alumina é dependente de uma série de fatores, como sua forma cristalina, impurezas na estrutura e microestrutura, e tem influência direta em suas propriedades e aplicações. A fase mais estável da alumina é a alfa, tendo propriedades de resistência ao calor, corrosão e resistência mecânica. A fase gama da alumina é considerada uma estrutura de transição bastante comum, sendo estabilizada pela sua baixa energia de superfície e possuindo aplicações principalmente como catalisadores. [90, 91] Para ocorrer a transformação de fase de um tipo de alumina para outra existe uma energia envolvida, normalmente proveniente do calor, assim, novamente a temperatura dos *sparks* e micro arcos presente na superfície do eletrodo tem grande influência na microestrutura da alumina formada. Segundo Hussein et al, a temperatura a temperatura atingida pelas descargas elétricas no processo de PEO é suficiente para a formação até da alumina alfa, que é a fase mais estável da alumina.

É possível observar ainda nos difratogramas que os picos de alumínio são muito mais intensos que os picos de alumina, o que pode ser devido ao fato do feixe do DRX ter alta energia e grande poder de penetração, sendo o suficiente para atingir o substrato. Nos difratogramas das amostras preparadas em 60 min (experimentos S60 e S60Ag), os picos de  $\gamma$ -alumina em  $66,9^\circ$  são mais visíveis que os experimentos S20 e S20Ag, bem como verificou-se que o tamanho de cristalito de  $\gamma$ -alumina calculado modificou-se com o tempo de anodização, como pode ser visto na Tabela 4. O tamanho de cristalito das amostras produzidas em menor tempo de anodização foram próximas a 15 nm enquanto que o tamanho de cristalito sintetizados na amostras de maior tempo de anodização foram acima de 20 nm, o que pode também estar associado a intensidade e duração dos *sparks* e micro arcos na superfície do óxido, pois uma descarga elétrica de maior intensidade é capaz de fundir uma maior quantidade do óxido, e ao se resfriar forma-se um arranjo cristalino.

Nas amostras produzidas em eletrólitos contendo íons de prata (Figura 12) não foi possível atribuir os picos cristalográficos da Ag metálica, uma vez que esses picos se sobrepõem aos picos de alumínio, podendo ser mascarados pela presença dos picos intensos do substrato e também por conta de seu baixo teor nas amostras. Entretanto, foi realizado análise de Difractometria de Raio-X

com o precipitado formado no eletrólito durante a anodização por PEO, como citado anteriormente. Para isso, juntou-se diversas soluções de eletrólitos utilizadas em diferentes tempos de anodização e realizou-se a secagem dessa solução. Primeiramente a solução foi deixada em repouso para decantação do precipitado, e em seguida foi seca em estufa sobre um substrato de vidro, que posteriormente foi levado para análise, e o mesmo modo de análise de filmes finos foi utilizado. O resultado obtido do precipitado da solução eletrolítica encontra-se na Figura 12.

**Figura 12:** Difratoograma de Raio-X para o precipitado do eletrólito após anodização.

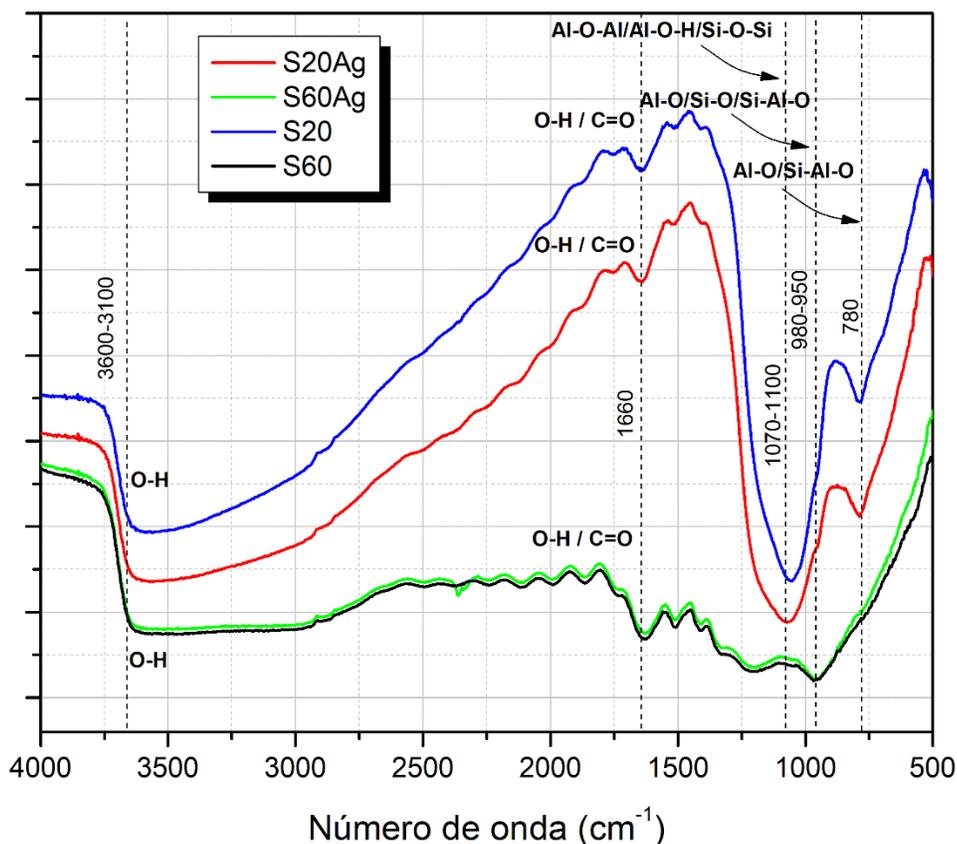


Fonte: Elaborada pela autora.

O difratograma da Figura 12 mostra a análise de Raio-X do eletrólito após a anodização. Nota-se com esta análise que a composição do precipitado é majoritariamente de Ag, sendo constituída de óxido de Ag identificados nos picos 32,4°; 38°; 55° e 57°, ou sal de Ag pela ligação com o íon silicato ( $\text{Ag}_2\text{SiO}_3$ ) com picos em 16,6°; 32,4°; 33,5°; 38°; 44° e 57°, ou simplesmente Ag metálica com picos de difração em 45°, 65° e 77°. Assim, parte considerável de Ag acrescida ao eletrólito não foi incorporada no filme de óxido, fato que pode estar relacionado com a carga positiva do íon  $\text{Ag}^+$  que o atrai para o cátodo, cuja polarização é negativa. Ainda assim, o resultado

desta análise dá uma ideia de como a Ag se comporta frente aos elementos presentes no eletrólito, e como estaria agregada ao filme de óxido. Necessita-se, portanto, saber se a quantidade de Ag incorporada no filme de óxido é suficiente para torna-lo com propriedades bactericidas. Para complementar a análise microestrutural dos filmes de óxido formado, foi realizado Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), e os resultados encontram-se na Figura 13.

**Figura 13:** Espectros de infravermelho dos revestimentos obtidos por PEO.



Fonte: Elaborada pela autora.

Observando os espectros de FTIR dos experimentos propostos na Tabela 1, pode-se notar pouca diferença entre as bandas de absorção das diferentes condições experimentais estudadas. As anodizações das amostras foram realizadas em solução eletrolítica aquosa composta por silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), sendo assim é esperado que compostos provenientes do eletrólito sejam incorporados no filme durante a síntese do óxido.

As amostras de menor tempo de anodização apresentaram uma banda em  $780\text{ cm}^{-1}$  que está associada a ligações de Al-O ou Si-Al-O. e também apresentaram bandas próximos de  $1070\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  que corresponde as vibrações simétricas de Al-O-Al, Al-O-H ou Si-O-Si [92]. Nas amostras de maior tempo de anodização as bandas de Al-O e Si-Al-O apareceram em  $980\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ .

As bandas próximas a  $3600\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às ligações O-H provenientes da água utilizada na solução eletrolítica ou ainda vindos da umidade do ar, uma vez que a morfologia porosa do óxido pode facilitar o acúmulo de umidade, e são encontradas em todas as condições experimentais. As ligações C=O, também encontradas em todas as condições experimentais podem ser atribuídas ao  $\text{CO}_2$  provenientes do ambiente.

Um estudo feito por Saniger et al [93] apresentou características das bandas de absorção no infravermelho de óxidos de alumínio. Dados experimentais mostraram bandas de  $\text{AlO}_6$  e  $\text{AlO}_4$  com absorção entre  $680\text{-}500$  e  $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Assim, a banda em  $780\text{ cm}^{-1}$  deve estar associada ao óxido de alumínio, confirmando revestimentos de alumina. De maneira geral, bandas de absorção entre  $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  estão associadas a vibrações complexas de Al-O provenientes de ligações de grupos de alumínio octaédrico e tetraédrico.

### 5.3 Testes eletroquímicos de dissolução de Ag

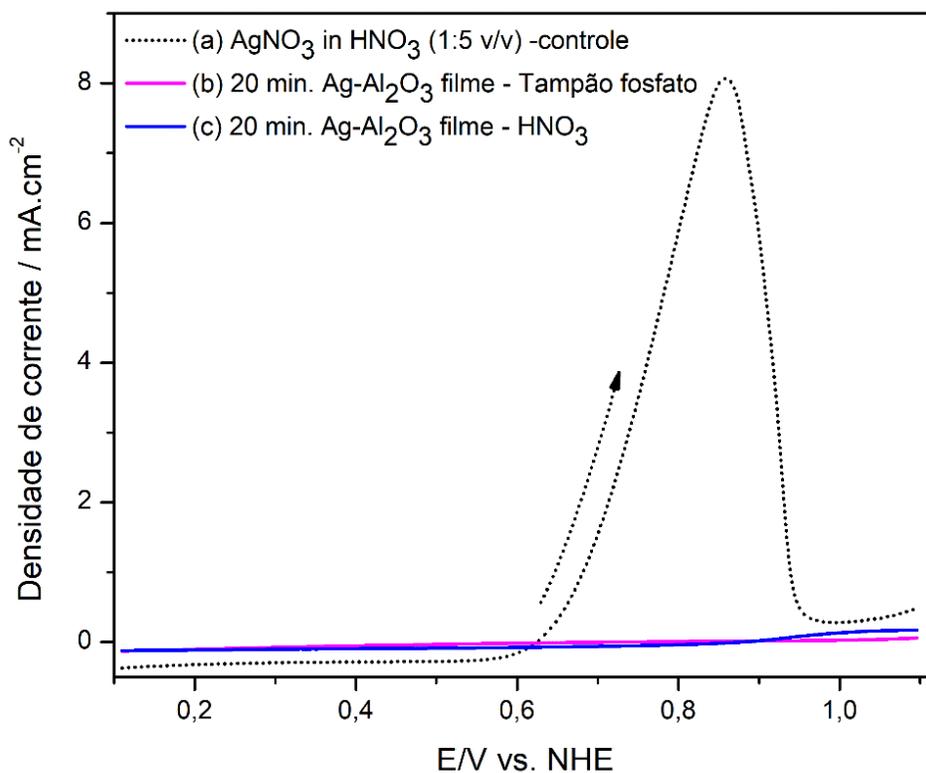
Os testes eletroquímicos foram realizados a fim de verificar se ocorre um fácil desprendimento da prata incorporada no filme de óxido, ou se esta encontra-se bem aderida ao revestimento formado.

Visando uma possível aplicação em embalagens alimentícias com possível atividade bactericida, este teste eletroquímico propõe deixar os revestimentos produzidos em contato com dois ambientes distintos: 1) solução tampão fosfato de pH 7 e 2) Solução de ácido nítrico  $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ . Tais soluções foram escolhidas a fim de simular um ambiente neutro e um ambiente altamente corrosivo e verificar a força de adesão das partículas de prata detectadas. É desejável para embalagens alimentícias que a prata presente no revestimento não se desprenda, evitando assim a contaminação direta com o alimento.

Neste teste eletroquímico foi realizada a voltametria de redissolução anódica (anodic stripping), que consiste em dois passos: O primeiro é o de deposição, onde os metais da amostra são depositados sobre o eletrodo de trabalho através da aplicação de um potencial redutor, e o próximo passo é o redissolução (stripping), onde aplica-se um potencial de oxidação do metal depositado, fazendo com que cada tipo de metal ou elemento seja seletivamente removido do eletrodo. A corrente mensurada no experimento é proporcional a concentração dos metais previamente reduzidos sobre a amostra.

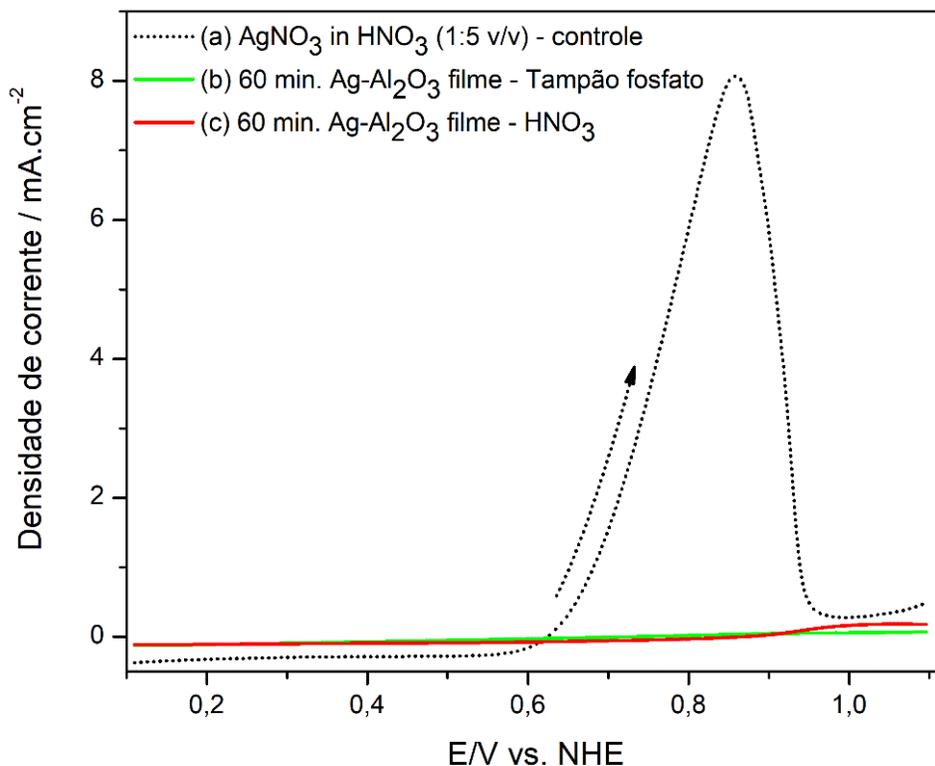
Inicialmente, fez-se a análise com uma solução de concentração conhecida de nitrato de prata  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  para ser utilizada como controle. Em seguida é realizada a quantificação de Ag dos revestimentos nas amostras deixadas em contato com ambas as soluções por 2 semanas. Foram analisadas as soluções em contato com as amostras. Os resultados podem ser vistos na Figura 14 e 15

**Figura 14:** Redissolução anódica de prata em (a) Solução  $\text{Ag}^+/\text{HNO}_3$  (b) e (c) Filme  $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$  produzidos com 20 minutos de anodização subsequente imersos por 2 semanas em  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e solução tampão fosfato



Fonte: Elaborada pela autora.

**Figura 15:** Redissolução anódica de prata em (a) Solução  $\text{Ag}^+/\text{HNO}_3$  (b) e (c) Filme  $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$  produzidos com 60 minutos de anodização subseqüente imersos por 2 semanas em  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e solução tampão fosfato



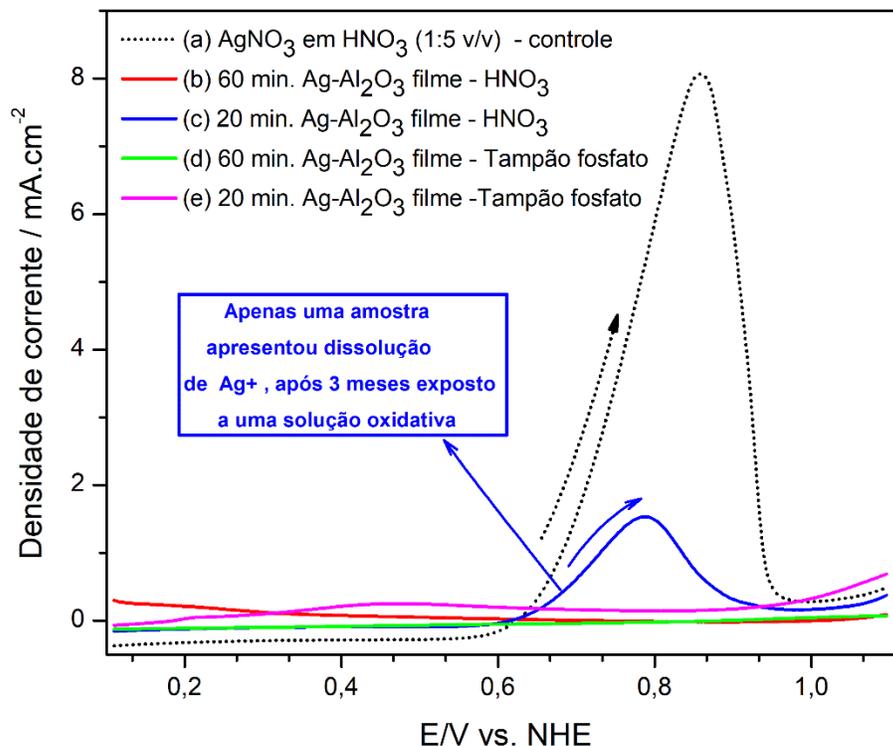
Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se que tanto nas amostras produzidas em 20 minutos de anodização por PEO quanto nas amostras produzidas em 60 minutos, não houve desprendimento ou liberação de Ag do revestimento para a solução (tampão e ácido nítrico), demonstrando que neste período de tempo nem mesmo um ambiente corrosivo foi suficiente para ocasionar o desprendimento da Ag.

O não aparecimento do pico de oxidação de prata pode estar associado ao fato da prata presente no revestimento estar fortemente aderida ao substrato, ou ainda pelo fato de que a quantidade de prata incorporada e desprendida do revestimento é muito pequena para apresentar um pico de oxidação nestas condições de análise.

Realizou-se então uma nova análise deixando a amostra em contato com as soluções de ácido nítrico e tampão fosfato por 12 semanas, e o resultado pode ser visto na figura 16

**Figura 16:** Redissolução anódica de prata em (a) Solução  $\text{Ag}^+/\text{HNO}_3$  (b) e (c) Filme  $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$  produzidos com 20 e 60 minutos de anodização subsequente imersos em  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ; por 12 semanas; (d) e (e) Filme  $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$  produzidos com 20 e 60 minutos de anodização subsequente imersos em solução tampão fosfato por 12 semanas..



Fonte: Elaborada pela autora

Percebe-se que para 12 semanas o comportamento dos filmes de óxido formado foi diferente, apresentando um pico de oxidação da prata para a amostra de 20 minutos de anodização por PEO que ficou exposta à solução de ácido nítrico por 12 semanas. Nota-se assim que neste caso o ambiente oxidativo no qual as amostras ficaram em contato prejudicou o comportamento do revestimento do filme de óxido formado.

Entretanto, para a amostra de 60 minutos de anodização não houve detecção do pico de oxidação da prata mesmo para a amostra que ficou exposta a solução de ácido nítrico por 12 semanas. Um possível motivo para este comportamento é que a diferentemente da amostra de 20 minutos de anodização, esta não apresenta partículas de  $\text{Ag}$  na superfície como mostrado na imagens de MEV e EDS, e outro possível motivo é que a quantidade de prata incorporada no filme de óxido em 60 minutos de anodização é pequena demais para ocorrer a oxidação da prata despreendida do filme de óxido.

Mediante tais resultados, viu-se que os revestimentos formados possuem potencial para aplicação como filmes antimicrobianos. Desse modo, sua aplicação em embalagens alimentícias é viável, pois o metal pesado utilizado, a prata, foi despreendida do revestimento apenas em ambiente corrosivo (ácido nítrico), o que não é esperado para um alimento. Desse modo, a próxima etapa do trabalho foi testar a ação bactericida dos revestimentos formados.

#### 5.4 Testes de ação bactericida

##### 5.4.1 Metodologia de formação de biofilmes.

A metodologia de formação de biofilmes foi utilizada para verificação da atividade bactericida da Ag presente no filme de óxido formado por PEO. A tabela 5 apresenta os resultados da contagem final de bactérias que se formaram sobre o filme de óxido realizadas em duplicata. Para isso foi utilizado um inóculo de bactéria *S. Aureus* inicial de  $4,2 \times 10^7$  UFC/mL, e a tabela 5 indica a contagem final de bactérias que cresceram sobre o filme de óxido.

**Tabela 5:** Respostas obtidas pela análise de formação de biofilmes nos revestimentos obtidos por PEO

Amostra	Inóculo inicial	Contagem final (em duplicata)		
	(UFC/mL)	(UFC/cm <sup>2</sup> )		
<b>S20</b>	$4,2 \times 10^7$	$3,1 \times 10^7$	$4,2 \times 10^6$	$1,8 \times 10^7$
<b>S60</b>	$4,2 \times 10^7$	$2,7 \times 10^7$	$9,5 \times 10^6$	$1,8 \times 10^7$
<b>S20Ag</b>	$4,2 \times 10^7$	$9,4 \times 10^6$	$2,5 \times 10^7$	$1,7 \times 10^7$
<b>S60Ag</b>	$4,2 \times 10^7$	$1,2 \times 10^7$	$7,6 \times 10^6$	$9,8 \times 10^6$
<b>Alumínio polido</b>	$4,2 \times 10^7$	$2,8 \times 10^6$	$2,3 \times 10^6$	$2,6 \times 10^6$

A contagem final das unidades formadora de colônia (UFC) foi realizada manualmente a partir do plaqueamento das diluições, e calculadas de acordo com a equação. Observando os resultados obtidos sobre a formação de biofilmes pela bactéria *S. Aureus* nota-se que a presença da prata na superfície do filme formado não demonstrou atividade bactericida estando a contagem final de bactérias na mesma ordem de grandeza do inóculo inicial. Também não foi possível identificar com esse teste nenhum padrão de resposta que indicasse que o tempo de tratamento ou

a presença da prata no filme de óxido influenciaram na propriedade bactericida do revestimento formado.

Diversos fatores contribuem para a adesão de uma bactéria à determinada superfície e dependem não apenas da fisiologia do microrganismo e seus fatores de crescimento, mas também da natureza do substrato [94] Para a adesão bacteriana ocorrer devem existir forças atrativas entre a célula e a superfície, e dentre as forças atrativas relacionadas à adesão estão as forças eletrostáticas, força de Van der Waals, interações hidrofóbicas e ligações químicas [94]

Desse modo, viu-se que este teste não demonstrou um resultado conclusivo em relação a propriedade bactericida da superfície, pois para todos os revestimentos testados verificou-se a formação de um biofilme na mesma proporção do inóculo inicial, não demonstrando alteração em nenhum dos revestimentos preparados de alumina. Inclusive, o controle realizado pelo alumínio polido demonstrou a formação de biofilme na superfície do revestimento do mesmo modo que as demais amostras tratadas.

Com isso, tentou-se outra metodologia de análise de revestimentos com propriedade antimicrobiana priorizando um ensaio de contato dinâmico da prata com a bactéria.

#### 5.4.2 Teste de atividade antimicrobiano por ensaio dinâmico

A presente metodologia foi realizada após os ensaios de difusão apresentarem resultados negativos para a inibição da bactéria, indicando que a prata é incapaz de ser lixiviada da superfície do filme de alumina. Sendo assim, a atividade bactericida é realizada pelo contato direto da bactéria com a superfície do revestimento contendo o agente bactericida.

A tabela 6 abaixo apresenta os resultados obtidos para a inibição da bactéria usando os diferentes filmes preparados. Como pode ser observado, as amostras S60 e S60Ag foram as que apresentaram maior atividade antimicrobiana pois promoveram maior inibição das bactérias. Como pode-se notar pela amostra preparada em 1 hora de anodização (S60), mesmo sem a adição de prata, o revestimento de alumina apresentou atividade antimicrobiana, sendo que a adição de prata não mostrou um aumento significativo na inativação do microorganismo. Já para as amostras preparadas com 20 de anodização, a atividade antimicrobiana do revestimento puro é baixa (em torno de 7%) e adição de prata promove um aumento de 6 vezes na atividade antimicrobiana do

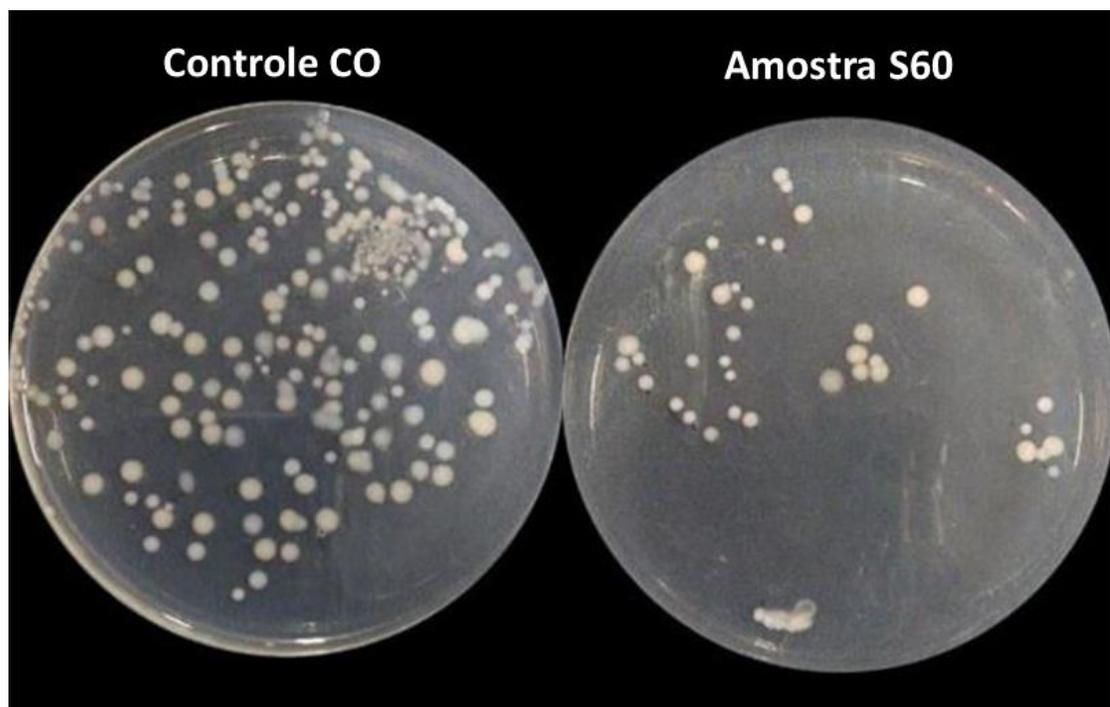
material (de 7% para 43%), entretanto este valor ainda é significativamente inferior ao observado para as amostras preparadas com 1 h de anodização.

**Tabela 6:** Média e desvio padrão da eficiência de inibição dos filmes de Alumina; valores que compartilham a mesma letra não apresentam diferença estatística.

<b>Amostras</b>	<b>Eficiência (Média ± desvio padrão)</b>
<b>S60</b>	86,33 ± 6,73 <sub>a</sub>
<b>S60Ag</b>	86,43 ± 8,85 <sub>a</sub>
<b>S20</b>	7,00 ± 2,79 <sub>b</sub>
<b>S20Ag</b>	43,23 ± 1,21 <sub>c</sub>

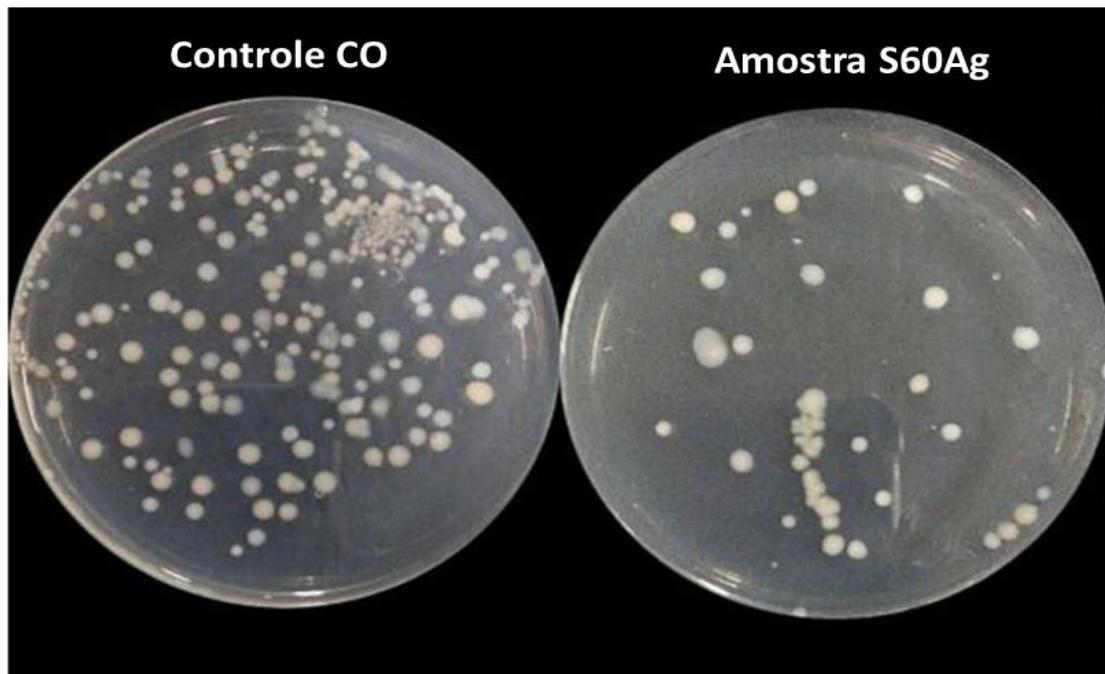
As figuras 17, 18, 19 e 20 mostram fotos representativas da atividade antimicrobiana comparadas com o controle.

**Figura 17:** Foto representativa da atividade microbiana da amostra S60 em comparação com a amostra controle.



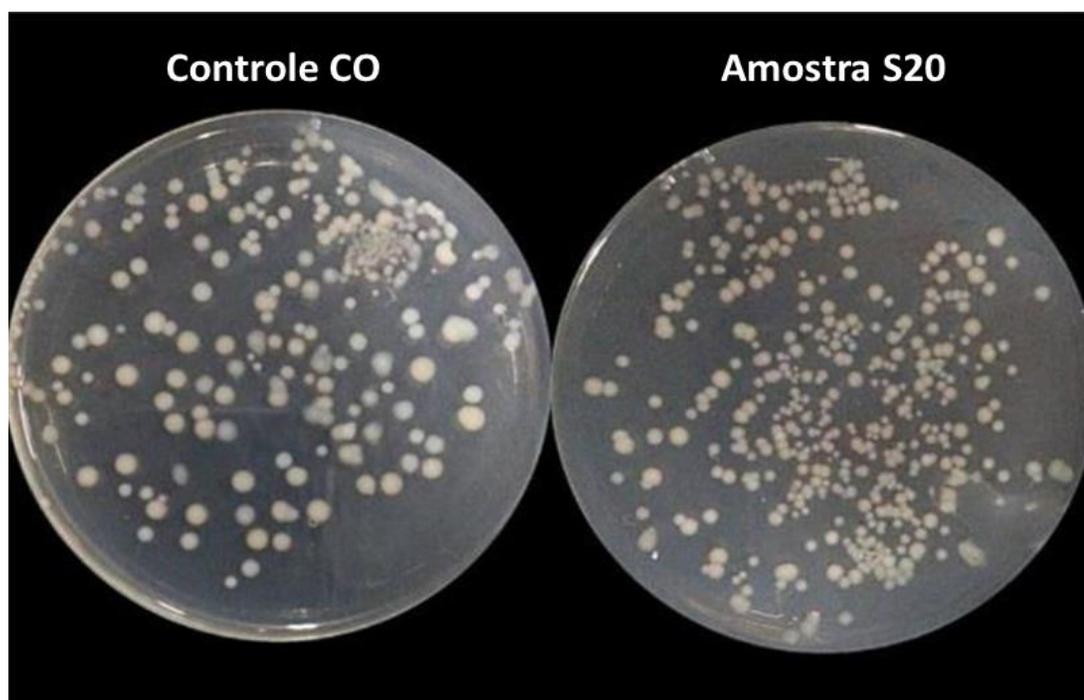
Fonte: Elaborada pela autora

**Figura 18:** Foto representativa da atividade microbiana da amostra S60Ag em comparação com a amostra controle.



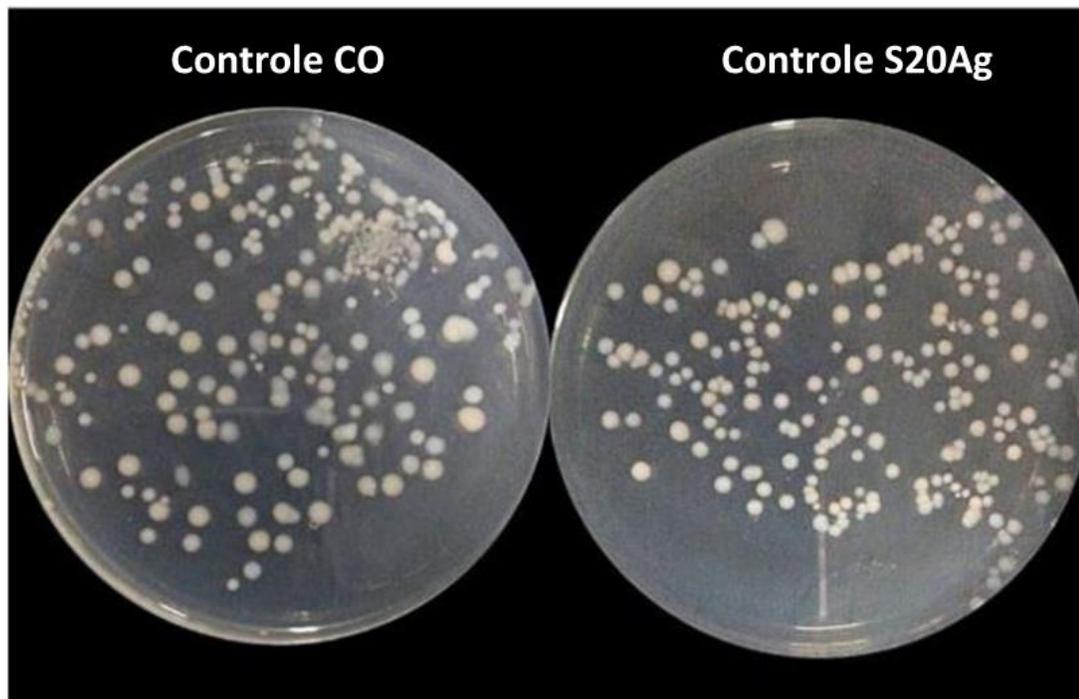
Fonte: Elaborada pela autora.

**Figura 19:** Foto representativa da atividade microbiana da amostra S20 em comparação com a amostra controle.



Fonte: Elaborada pela autora.

**Figura 20:** Foto representativa da atividade microbiana da amostra S20Ag em comparação com a amostra controle.



Fonte: Elaborada pela autora.

Com o resultado apresentado, é possível supor que a morfologia do revestimento formado teve grande influência no resultado de atividade antimicrobiana, uma vez que o tempo foi a variável que mais influenciou na resposta bactericida. Esse resultado pode estar associado tanto a espessura do filme formado durante a anodização quanto a sua morfologia. Pelas análises de MEV e perfilometria viu-se que as amostras preparadas em maior tempo de tratamento apresentaram morfologia diferenciada, com poros e incrustações maiores na superfície, além da presença de rachaduras, o que modificou de uma maneira razoável a rugosidade do revestimento formado. Desse modo, o resultado de atividade antimicrobiana pode estar associado a morfologia e rugosidade do revestimento em um fator preferencial, sendo a Ag atuante nesta propriedade quando o revestimento formado possui menor rugosidade e conseqüentemente menor ação antimicrobiana.

Além disso, existem estudos que demonstram que o Si também possui alguma propriedade antimicrobiana [95-97], e o resultado obtido pode ser associado ao modo como este elemento encontra-se associado ao filme de óxido formado nos diferentes tempos de anodização. O espectro de FTIR apresentou picos de ligações Si-O em aproximadamente 980-950 nm que só aparecem

para anodizações de 60 minutos, enquanto que picos de Si-Al-O que aparecem em torno de 780 nm só foram encontrados para anodizações de 20 minutos.

Desse modo, maiores investigações são necessárias para verificar a origem da propriedade bactericida apresentada pelos revestimentos formados em maior tempo de anodização.

## 6. Conclusão

Neste estudo foram produzidos revestimentos bactericidas através da síntese em uma única etapa do processo de PEO, utilizando substrato de alumínio comercial. A propriedade bactericida foi alcançada através da incorporação de prata no revestimento de óxido formado, e a deposição da prata no filme aconteceu pela adição deste elemento na forma iônica ao eletrólito. Além disso, dois tempos de tratamento foram estudados (20 e 60 minutos), mostrando variações na morfologia e quantidade de prata incorporada no filme de óxido.

As micrografias de diferentes amostras mostraram que o revestimento não foi modificado pela presença de partículas de prata no eletrólito, exibindo uma estrutura típica com poros irregulares e saliências na superfície. Entretanto, a variação no tempo de tratamento resultou em tamanhos diferentes de poros e saliências, e conseqüentemente influenciou na rugosidade dos revestimentos. Os revestimentos sintetizados em menor tempo de tratamento apresentaram menor rugosidade.

A análise EDS mostrou que a composição de revestimento é formada principalmente por óxidos de alumínio e silício. Para uma condição específica (S20Ag), foi obtida uma porcentagem maior de prata depositada homogeneamente na superfície do óxido aparecendo na forma de partículas dispersas sobre a superfície. As ligações químicas de Al-O, Si-O, Si-Al-O e O-H foram encontradas pela análise de Espectroscopia de Infravermelho. Esses elementos corroboram com os resultados obtidos pela análise de EDS, sendo Al-O referente à alumina e O-H à água proveniente do eletrólito. A análise de RBS demonstrou a disposição dos elementos ao longo da camada formada do óxido de alumínio, sendo que para a amostra S20Ag confirmou-se uma grande quantidade de Ag presente na camada mais superficial do revestimento. Além disso, o processo de PEO promoveu a cristalização do óxido produzindo uma fina camada de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o substrato Al.

O teste eletroquímico deu indícios de que a prata se encontra bem aderida ao substrato, uma vez que foi detectado picos de oxidação da prata no processo de redissolução anódica apenas quando exposto por 12 semanas a um ambiente corrosivo, enquanto nos demais não houve

aparecimento de picos de oxidação da prata. Isso leva a concluir que a prata existente no filme de óxido permaneceu a ele aderida.

O teste de atividade microbiana demonstrou que o tempo de anodização teve maior influencia neste propriedade do que propriamente a presença de prata no revestimento, resultando em uma maior atividade bactericida para as amostras preparadas em 60 minutos de anodização. Entretanto, quando o tempo de tratamento foi menor (20 minutos) houve uma melhora nesta propriedade quando na presença de Ag.

## 7. Referencias bibliográficas.

1. Yokel, R.A., *Aluminum: Properties, Presence in Food and Beverages, Fate in Humans, and Determination*, in *Encyclopedia of Food and Health*, B. Caballero, P.M. Finglas, and F. Toldrá, Editors. 2016, Academic Press: Oxford. p. 128-134.
2. Kim, J.S., et al., *Antimicrobial effects of silver nanoparticles*. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2007. **3**(1): p. 95-101.
3. Hwan, S., et al., *Antibacterial Activity of Silver-Nanoparticles Against Staphylococcus Aureus and Escherichia Coli*. Vol. 39. 2010.
4. Durán, N., et al., *Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity*. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2016. **12**(3): p. 789-799.
5. Wu, X., et al., *Improved packing performance and structure-stability of casein edible films by dielectric barrier discharges (DBD) cold plasma*. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020. **24**: p. 100471.
6. Zhu, Y., et al., *Feasibility of cold plasma for the control of biofilms in food industry*. *Trends in Food Science & Technology*, 2020. **99**: p. 142-151.
7. Fan, X., et al., *Preparation and characterization of aluminum-based coatings deposited by very low-pressure plasma spray*. *Surface and Coatings Technology*, 2019. **380**: p. 125034.
8. Li, B., et al., *Electrodeposition of NiW/ZrO<sub>2</sub> nanocrystalline film reinforced by CeO<sub>2</sub> nanoparticles: Structure, surface properties and corrosion resistance*. *Materials Chemistry and Physics*, 2019. **229**: p. 495-507.
9. Yuan, J., Y. Amano, and M. Machida, *Surface modified mechanism of activated carbon fibers by thermal chemical vapor deposition and nitrate adsorption characteristics in aqueous solution*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019. **580**: p. 123710.
10. Mao, H.-Y., et al., *Hot-wire chemical vapor deposition and characterization of polycrystalline silicon thin films using a two-step growth method*. *Materials Chemistry and Physics*, 2011. **126**(3): p. 665-668.
11. Barrientos, L., et al., *Controlled Ag-TiO<sub>2</sub> heterojunction obtained by combining physical vapor deposition and bifunctional surface modifiers*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018. **119**: p. 147-156.
12. Cao, K., et al., *Surface functionalization on nanoparticles via atomic layer deposition*. *Science Bulletin*, 2020. **65**(8): p. 678-688.
13. Trivinho-Strixino, F., et al., *Tetragonal to monoclinic phase transition observed during Zr anodisation*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013. **17**(1): p. 191-199.
14. Ferro, L.M.M., M. Ferreira, and F. Trivinho-Strixino, *GOx LbL Based Film Growth over Porous Alumina (PA) Followed by Diffuse Reflectance Spectroscopy*. *MRS Proceedings*, 2015. **1805**.
15. Cantelli, L., J.S. Santos, and F. Trivinho-Strixino, *The effect of anodization temperature on optical properties of nanoporous anodic alumina (NAA) film*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016.
16. Snizhko, L.O., et al., *Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions*. *Electrochimica Acta*, 2004. **49**(13): p. 2085-2095.
17. Matykina, E., et al., *Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium*. *Electrochimica Acta*, 2007. **53**(4): p. 1987-1994.
18. Santos, J., et al., *One-Step Synthesis of Antibacterial Coatings by Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum*. *Advanced Engineering Materials*, 2019.

19. Yerokhin, A.L., et al., *Plasma electrolysis for surface engineering*. Surface and Coatings Technology, 1999. **122**(2–3): p. 73-93.
20. Strixino, F., J. Santos, and M. Sikora, *Síntese Eletroquímica de Materiais Nanoestruturados*. Vol. 1. 2015, Nanoestruturas: Princípios e Aplicações. 63-110.
21. Dehnavi, V., et al., *Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy – The effect of the PEO process stage*. Materials Chemistry and Physics, 2015. **161**: p. 49-58.
22. Lu, X., et al., *Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review*. Surface and Coatings Technology, 2016. **307**: p. 1165-1182.
23. Chang, Q., et al., *Bactericidal Mechanism of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> against Escherichia coli*. Langmuir, 2007. **23**(22): p. 11197-11199.
24. Girginov, C., et al., *Characterization of porous anodic alumina with AC-incorporated silver*. Electrochimica Acta, 2018. **292**: p. 614-627.
25. Yeung, W.K., et al., *Characteristics and in vitro response of thin hydroxyapatite–titania films produced by plasma electrolytic oxidation of Ti alloys in electrolytes with particle additions*. RSC Advances, 2016. **6**(15): p. 12688-12698.
26. Cerchier, P., et al., *Antifouling properties of different Plasma Electrolytic Oxidation coatings on 7075 aluminium alloy*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018. **133**: p. 70-78.
27. Cerchier, P., et al., *Antibacterial effect of PEO coating with silver on AA7075*. Materials Science and Engineering: C, 2017. **75**: p. 554-564.
28. Pezzato, L., et al., *Plasma electrolytic oxidation coatings with fungicidal properties*. Surface Engineering, 2018: p. 1-9.
29. CHAPPELL, M.J. and J.S.L. LEACH, *Passivity and breakdown of passivity of valve metals*, in *Passivity of metals*, R.P. FRANKENTHAL and J. KRUGER, Editors. 1978, Electrochemical Society: Pennington.
30. Draper, P.H.G. and J. Harvey, *The structure of anodic films—I. An electron diffraction examination of the products of anodic oxidation on tantalum, niobium and zirconium*. Acta Metallurgica, 1963. **11**(8): p. 873-879.
31. G.B. Adams and P. Vanrysselberghe, *Anodic Polarization of Zirconium at Low Potentials - Formation Rates, Formation Field, Electrolytic Parameters, and Film Thicknesses of Very Thin Oxide Films*. J. Electrochem. Soc., 1955. **102**: p. 502-511.
32. PARKHUTIK, V.P., J.M. ALBELLA, and J.M. MARTINEZ-DUART, *Electric Breakdown in Anodic Oxide Films*, in *Moderns Aspects of Electrochemistry*, C. B.E., B. J.O.M., and W. R.E., Editors. 1992, Plenum Press: New York.
33. SANTOS, J.S., *Estudo da ruptura dielétrica durante a anodização de zircônio e o seu efeito sobre o processo de dopagem anódica de ZrO<sub>2</sub>*, in *Departamento de Química*. 2012, Universidade Federal de São Carlos p. 135.
34. Zhu, L., et al., *A mechanism for the growth of a plasma electrolytic oxide coating on Al*. Electrochimica Acta, 2016. **208**: p. 296-303.
35. Maximov, A.I. and A.V. Khlustova, *Optical emission from plasma discharge in electrochemical systems applied for modification of material surfaces*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(21): p. 8782-8788.
36. Yerokhin, A.L., et al., *Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003. **36**(17): p. 2110-2120.
37. Santos, J.S., et al., *Characterization of electrical discharges during spark anodization of zirconium in different electrolytes*. Electrochimica Acta, 2014. **130**: p. 477-487.
38. Hussein, R.O., et al., *Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**.

39. Sikora, M.S., et al., *Theoretical Calculation of the Local Heating Effect on the Crystallization of TiO<sub>2</sub> Prepared by Sparking Anodization*. Current Nanoscience. , 2015. **11**(3): p. 263.
40. J.M. ALBELLA, I. MONTERO, and J.M. MARTINEZ-DUART., *Electron Injection and Avalanche during the Anodic Oxidation of Tantalum*. Journal of the Electrochemical Society, 1984. **131**.
41. Llewelyn Leach, J.S. and B.R. Pearson, *The effect of foreign ions upon the electrical characteristics of anodic ZrO<sub>2</sub> films*. Electrochimica Acta, 1984. **29**(9): p. 1271-1282.
42. ALBELLA, J.M., et al., *Dielectric breakdown processes in anodic Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and related oxides* Journal of materials science 1991. **26**(3422-3432).
43. SULKA, G.D., *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing*, in *Nanostructured Materials in Electrochemistry* A. EFTEKHARI, Editor. 2008, Wiley-VCH: Berlin. p. 1-116.
44. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. 1980, New York: John Wiley & Sons. 51.
45. Yahalom, J. and J. Zahavi, *Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on Al, Ta and Ti*. Electrochimica Acta, 1970. **15**(9): p. 1429-1435.
46. Arrabal, R., et al., *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, 2015. **269**: p. 64-73.
47. Hu, C.-J. and M.-H. Hsieh, *Preparation of ceramic coatings on an Al-Si alloy by the incorporation of ZrO<sub>2</sub> particles in microarc oxidation*. Surface and Coatings Technology, 2014. **258**: p. 275-283.
48. Li, H.-x., R.-g. Song, and Z.-g. Ji, *Effects of nano-additive TiO<sub>2</sub> on performance of micro-arc oxidation coatings formed on 6063 aluminum alloy*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013. **23**(2): p. 406-411.
49. Jin, F., et al., *Improvement of surface porosity and properties of alumina films by incorporation of Fe micrograins in micro-arc oxidation*. Applied Surface Science, 2006. **253**(2): p. 863-868.
50. Lee, K.M., Y.G. Ko, and D.H. Shin, *Incorporation of multi-walled carbon nanotubes into the oxide layer on a 7075 Al alloy coated by plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties*. Current Applied Physics, 2011. **11**(4, Supplement): p. S55-S59.
51. Necula, B.S., et al., *In vitro antibacterial activity of porous TiO<sub>2</sub>-Ag composite layers against methicillin-resistant Staphylococcus aureus*. Acta Biomaterialia, 2009. **5**(9): p. 3573-3580.
52. Losses, F.G.F. and F. Waste, *Extent, causes and prevention*. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2011.
53. Coelho, A.Í.M., et al., *Contaminação microbiológica de ambientes e de superfícies em restaurantes comerciais*. Ciência & Saúde Coletiva, 2010. **15**: p. 1597-1606.
54. Russell, A.D. and W.B. Hugo, *Antimicrobial Activity and Action of Silver*. Progress in Medicinal Chemistry, 1994. **31**: p. 351-370.
55. Agnihotri, S., S. Mukherjiabc, and S. Mukherji, *Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy*. Royal Society of Chemistry, 2014(4): p. 3974–3983.
56. Sondi, I. and B. Salopek-Sondi, *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **275**(1): p. 177-182.
57. Angelov, O., et al., *Antimicrobial effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag thin films on Escherichia coli and Pseudomonas putida*. Vol. 764. 2016. 012015.
58. Dibrov, P., et al., *Chemiosmotic Mechanism of Antimicrobial Activity of Ag<sup>+</sup> in Vibrio cholerae*. Vol. 46. 2002. 2668-70.
59. Duncan, T.V., *Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors*. Journal of Colloid and Interface Science, 2011. **363**(1): p. 1-24.

60. Feng, Q., et al., *A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus*. Journal of Biomedical Materials Research - J BIOMED MATER RES, 2000. **52**: p. 662-668.
61. Guzman, M., J. Dille, and S. Godet, *Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2012. **8**(1): p. 37-45.
62. Moon, S. and Y. Jeong, *Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions*. Corrosion Science, 2009. **51**(7): p. 1506-1512.
63. Mesquita, T.J., et al., *Anomalous corrosion resistance behavior of Mo-containing SS in alkaline media: The role of microstructure*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **126**(3): p. 602-606.
64. Monfort, F., et al., *Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte*. Corrosion Science, 2007. **49**(2): p. 672-693.
65. Trivinho-Strixino, F., J.S. Santos, and M. Souza Sikora, *3 - Electrochemical Synthesis of Nanostructured Materials*, in *Nanostructures*, A.L. Da Róz, et al., Editors. 2017, William Andrew Publishing. p. 53-103.
66. Santos, J.S., F. Trivinho-Strixino, and E.C. Pereira, *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, 2013. **73**: p. 99-105.
67. Ikonopisov, S., A. Girginov, and M. Machkova, *Electrical breaking down of barrier anodic films during their formation*. Electrochimica Acta, 1979. **24**(4): p. 451-456.
68. Rahimi, S., et al., *Comparison of corrosion and antibacterial properties of Al alloy treated by plasma electrolytic oxidation and anodizing methods*. Materials Today: Proceedings, 2018. **5**(7, Part 3): p. 15667-15676.
69. Liu, X., et al., *Evolution of the Three-Dimensional Structure and Growth Model of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on 1060 Aluminum Alloy*. Vol. 8. 2018. 105.
70. Di Quarto, F., S. Piazza, and C. Sunseri, *A phenomenological approach to the mechanical breakdown of anodic oxide films on zirconium*. Corrosion Science, 1986. **26**(3): p. 213-221.
71. Hussein, R., D. Northwood, and X. Nie, *Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process*. Vol. 28. 2010.
72. Erfanifar, E., et al., *Growth kinetics and morphology of plasma electrolytic oxidation coating on aluminum*. Materials Chemistry and Physics, 2017. **185**: p. 162-175.
73. Antônio, C.A., *Deposição de filmes por plasma eletrolítico em ligas de alumínio*. 2011.
74. Sundararajan, G. and L. Rama Krishna, *Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology*. Surface and Coatings Technology, 2003. **167**(2): p. 269-277.
75. Wang, L. and X. Nie, *Silicon effects on formation of EPO oxide coatings on aluminum alloys*. Thin Solid Films, 2006. **494**(1): p. 211-218.
76. Tian, J., et al., *Structure and antiwear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminum alloy*. Surface and Coatings Technology, 2002. **154**(1): p. 1-7.
77. Fu, J., W. Ye, and C. Wang, *Facile synthesis of Ag dendrites on Al foil via galvanic replacement reaction with [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl for ultrasensitive SERS detecting of biomolecules*. Vol. 141. 2013. 107-113.
78. Rafailovic, L., et al., *Functionalizing Aluminum Oxide by Ag Dendrite Deposition at the Anode during Simultaneous Electrochemical Oxidation of Al*. Vol. 27. 2015.
79. Eliaz, N. and E. Gileadi, *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques, and Applications*. 2018: Wiley.
80. Crow, D.R., *Principles and Applications of Electrochemistry*. 2017: CRC Press.

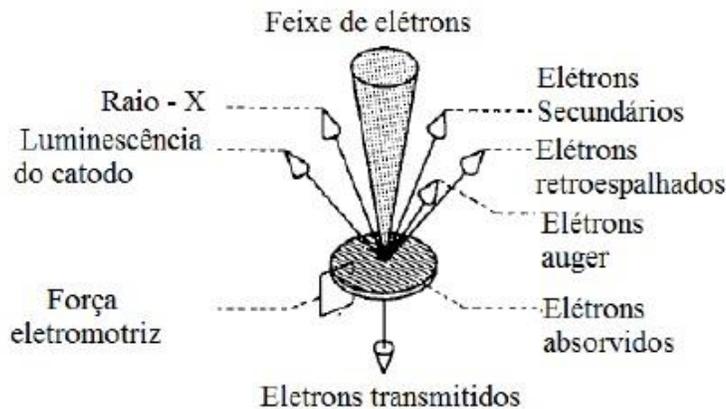
81. Lv, G., et al., *Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte*. Applied Surface Science, 2006. **253**(5): p. 2947-2952.
82. Dunleavy, C.S., et al., *Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(22): p. 3410-3419.
83. Matykina, E., et al., *Characterization of Spark-Anodized Titanium for Biomedical Applications*. Journal of the Electrochemical Society, 2007. **154**: p. C279-C285.
84. McMurdie, H.F., et al., *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from The JCPDS Research Associateship*. Powder Diffraction, 2013. **1**(3): p. 265-275.
85. Rashad, M.M. and H.M. Baioumy, *Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. **195**(1-3): p. 178-185.
86. Matykina, E., et al., *Energy-efficient PEO process of aluminium alloys*. Materials Letters, 2014. **127**: p. 13-16.
87. Neufeld, P., et al., *Crystallization of anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Electrochimica Acta, 1972. **17**(9): p. 1543-1546.
88. Clyne, T.W. and S.C. Troughton, *A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals*. International Materials Reviews, 2019. **64**(3): p. 127-162.
89. !!! INVALID CITATION !!!
90. R, C. and D. Gouvea, *Efeito do íon Mn como aditivo na transição de fase  $\gamma$  da alumina*. Cerâmica, 2003. **49**.
91. Łodziana, Z., J. Nørskov, and P. Stoltze, *The stability of the hydroxylated (0001) surface of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of Chemical Physics, 2003. **118**: p. 11179-11188.
92. Shi, X., et al., *Mesoporous Alumina Microfibers In Situ Transformation from AACH Fibers and the Adsorption Performance*. Journal of Nanomaterials, 2014. **2014**: p. 1-6.
93. Saniger, J., *Al-O infrared vibrational frequencies of  $\gamma$ -alumina*. Materials Letters, 1995. **22**(1): p. 109-113.
94. KASNOWSKI, M.C., et al., *Formação de biofilme na indústria de alimentos e métodos de validação de superfícies*. Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária, 2010. **8**(15): p. 1-23.
95. Khalajabadi, S.Z., et al., *In vitro biocorrosion, antibacterial and mechanical properties of silicon-containing coatings on the magnesium-hydroxiapatite nanocomposite for implant applications*. Materials Chemistry and Physics, 2018. **214**: p. 449-463.
96. Nastulyavichus, A., et al., *Antibacterial coatings of Se and Si nanoparticles*. Applied Surface Science, 2019. **469**: p. 220-225.
97. Palla-Rubio, B., et al., *Synthesis and characterization of silica-chitosan hybrid materials as antibacterial coatings for titanium implants*. Carbohydrate Polymers, 2019. **203**: p. 331-341.
98. JEOL., *Invitation to the SEM World: For People who are Using the SEM for the First Time*.

## 8. APÊNDICES.

### Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é muito utilizada quando se deseja obter informações sobre a morfologia de uma superfície em escala nanométrica. O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a um tubo de raio catódico cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. Quando um feixe de elétrons incide sobre uma superfície, os elétrons podem ser transmitidos, absorvidos ou sofrer várias interações com a superfície, o que pode gerar diferentes sinais como Raios-X, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, catodoluminescência, e força eletromotriz, e cada sinal resultante da interação é utilizado para obter tipos de informações diferentes. [98] A figura 21 abaixo mostra esquematicamente os diferentes sinais obtidos com a interação do feixe de elétrons com a amostra.

**Figura 21:** Representações esquemáticas dos sinais obtidos pela interação do feixe de elétrons com os átomos.



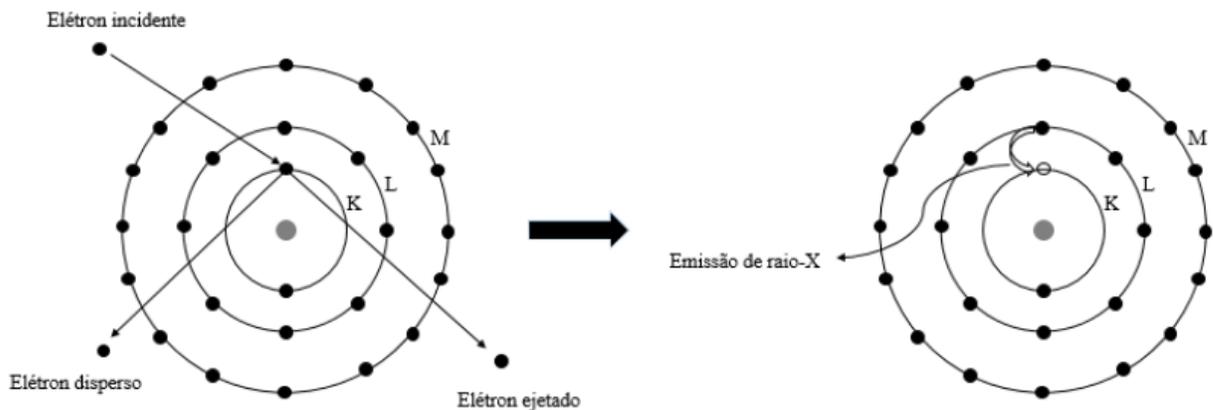
Fonte: Adaptado de ANTONIO, 2011; JEOL [73, 98]

A obtenção da topografia da superfície de revestimentos é obtida através dos elétrons secundários, que provem da interação do feixe de elétrons incidente com os elétrons da camada de

valência incompleta dos átomos da superfície, pois estes se encontram fracamente ligados. A energia dos elétrons secundários é baixa, penetrando pouco na amostra (de 50 a 500Å), motivo pelo qual é utilizado para obtenção da morfologia superficial do revestimento. [98]

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva é acoplada ao microscopia eletrônico de varredura pois possui funcionamento semelhante ao MEV, porém utiliza dos Raios-X que são liberados após a interação do feixe de elétrons com a amostra. Esta técnica está associada à obtenção da composição química da superfície de forma semi-quantitativa. Nesta técnica, o elétron incidente ao se colidir com um elétron interno do átomo da superfície do revestimento, promove a sua ejeção deixando um espaço vazio na camada. Assim, um elétron da camada mais externa irá preencher a lacuna deixada pelo elétrons interno, havendo liberação de energia na forma de Raio-X, característico ou elétron Auger. A energia emitida pelo Raio-X é característico de cada elemento químico, possibilitando assim sua identificação. A figura 22 abaixo encontra-se o esquema de ejeção do elétron e emissão de Raios-X que acontece nesta técnica.

**Figura 22:** Representação esquemática da ejeção de elétron e emissão de raios-X característico



Fonte: Adaptado de Leng, 2008

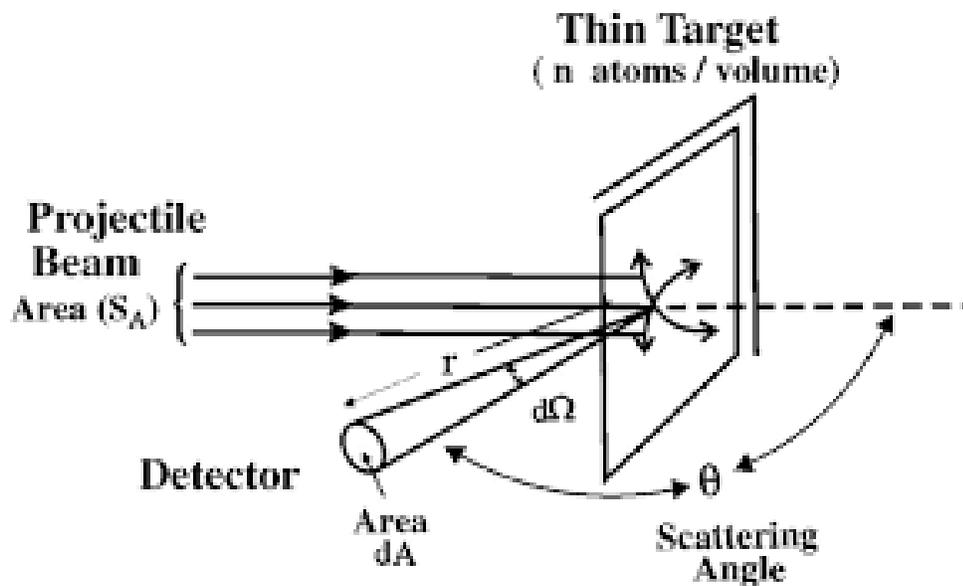
### **Espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford (RBS)**

A medida RBS se baseia no espalhamento elástico dos íons incidentes em um material. Ao incidir no material, os íons sofrem interação colombiana com os átomos do material e são espalhados em todas as direções, com intensidade que depende da energia do íon incidente, dos números atômicos do íon incidente e dos átomos do material e do ângulo de espalhamento ( $\theta$ ). A

energia do íon após o espalhamento, por sua vez, depende das massas do íon incidente e átomos do material, bem como do ângulo  $\theta$  de espalhamento.

Portanto, conhecendo a energia inicial dos íons e a quantidade de íons incidente, é possível determinar a composição elementar de uma amostra. Normalmente utiliza-se feixe de  $\text{He}^+$ , o que permite determinar elementos com  $Z \geq 3$ , uma vez que apenas elementos mais pesados que o átomo de hélio irão causar o retroespalhamento, ou espalhamento em ângulo traseiro ( $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ).

Figura 23: Ilustração esquemática da técnica de RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)



Fonte: (2007) *Rutherford Backscattering Spectroscopy*. In: *Atomic and Nuclear Analytical Methods*. Springer, Berlin, Heidelberg

### Difratometria de Raio-X

A técnica de difratometria de Raio-X é uma das mais utilizadas para estudar a estrutura cristalina de um material, podendo ser ele metálico, cerâmico ou polimérico. Os raios-X são parte da radiação eletromagnética que compreendem o intervalo de  $10^{-5}$  Å a  $100$  Å.

A técnica de Difração de Raio-X é baseada na sobreposição e na anulação de ondas, pois na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Assim,

quando as ondas estão em fase ocorre interferência construtiva (múltiplos inteiros do  $\lambda$ ) e quando estão fora de fase ocorre interferência destrutiva (múltiplos fracionados do  $\lambda$ ).

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração.

A difração de Raio-X depende então do espaçamento entre as camadas do cristal e da regularidade deste, e ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 9), a qual estabelece que os raios-X são refletidos de forma construtiva pelo cristal se obedecer a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{eq. 11})$$

n: número inteiro

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

$\theta$ : ângulo de difração

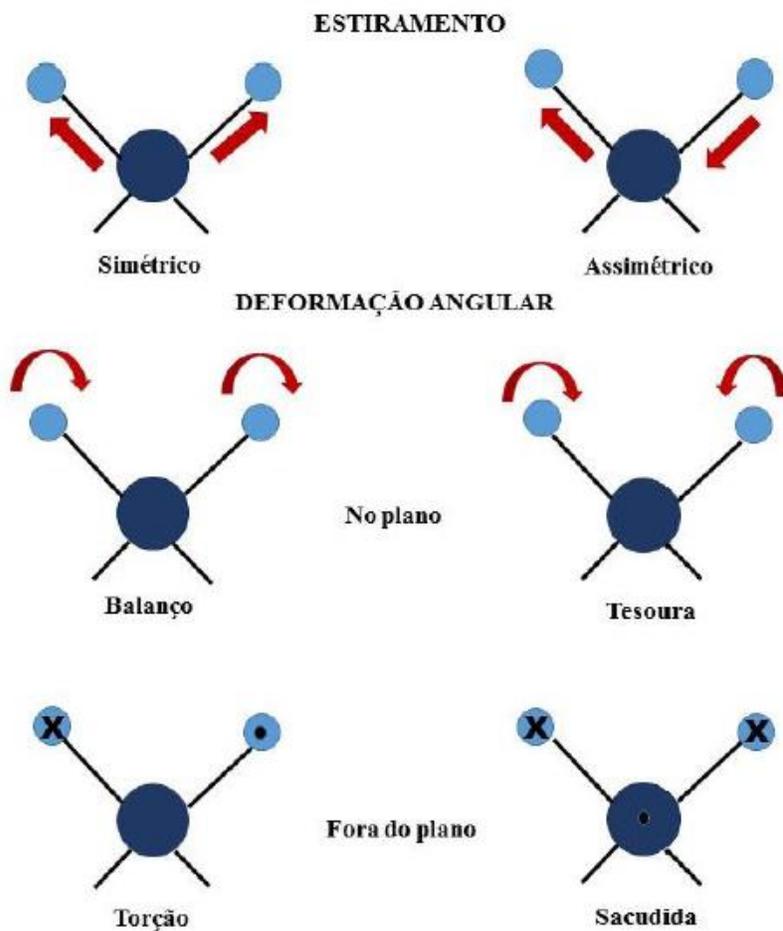
### **Espectroscopia de Infravermelho**

A técnica de espectroscopia de infravermelho é muito utilizada para identificação da estrutura molecular ou composição da amostra. Trata-se de uma técnica que envolve absorção de frequências de radiação correspondente ao infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos químicos funcionais absorvem frequências específicas de energia no infravermelho, possibilitando assim sua identificação.

A energia correspondente ao infravermelho que incide na amostra é absorvida, porém não é suficiente para ocorrer uma transição eletrônica, mas sim para causar vibrações e rotações nas moléculas. Assim, quando frequência de radiação infravermelha é igual a frequência de vibração de uma determinada molécula, ela absorve a radiação, ocorrendo a mudança no momento dipolo da molécula. Por isso, moléculas homonucleares não podem ser analisadas por infravermelho, pois não sofrem mudança no momento dipolo.

A forma de vibração depende da massa dos átomos e da força de ligação entre elas (comprimento das ligações), podendo ocorrer seis tipos de movimentos: de estiramento (simétrico e assimétrico), ou de deformação angular (balanço, tesoura, sacudida e torção), acontecendo no plano ou fora dele, como mostra a Figura 24

**Figura 24:** Esquema ilustrativo de formas de vibração de moléculas



Fonte: Adaptado de Antonio, 2011 [73]

Como cada molécula tem a sua frequência de vibração específica o espectro resultante da análise de infravermelho é específico para cada material analisado.

O espectro de infravermelho é apresentado no eixo das ordenadas (y) a porcentagem de absorvância ou transmitância, e no eixo das abscissas (x) o comprimento de onda analisado. Normalmente, faixa mais utilizada para análises no infravermelho corresponde a de 4000 a 670  $\text{cm}^{-1}$ .

O método de análise mais utilizado em filmes é o método de transmitância, onde o feixe atravessa a amostra. Assim, parte da radiação será absorvida e parte transmitida, A transmitância pode ser descrita pela Equação 11, onde %T é a transmitância, I é a intensidade da amostra e I<sub>o</sub> é a intensidade do background. Este método de análise não é proporcional à concentração, obtendo resposta apenas qualitativa da composição do material.

$$\%T = 100 \cdot \frac{I}{I_o} \quad (\text{eq.12})$$